



重い電子系超伝導体UPt₃およびCDWと共存する超伝導体LaPt₂Si₂についての核磁気共鳴法を用いた微視的研究

青山, 泰介

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2019-03-25

(Date of Publication)

2021-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7436号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007436>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

重い電子系超伝導体 UPt_3 および
CDW と共存する超伝導体 $LaPt_2Si_2$ についての
核磁気共鳴法を用いた微視的研究

平成 31 年 1 月

神戸大学大学院理学研究科

青山 泰介

目次

| | | |
|----------|----------------------------------|-----------|
| 1 | 全体の背景 | 1 |
| 1.1 | 超伝導 | 2 |
| 1.1.1 | 電磁応答による分類 | 2 |
| 1.1.2 | 第 II 種超伝導体の臨界磁場 | 2 |
| 1.1.3 | 微視的機構による分類 | 4 |
| 1.1.4 | 従来型超伝導体 | 5 |
| 1.1.5 | 非従来型超伝導体 | 7 |
| 2 | 全体の実験原理と装置 | 11 |
| 2.1 | 全体の NMR 原理 | 11 |
| 2.1.1 | NMR スペクトル | 11 |
| 2.1.2 | Free Induction Decay 法 | 12 |
| 2.1.3 | Spin-Echo 法 | 14 |
| 2.1.4 | Knight shift | 14 |
| 2.1.5 | スピン-格子緩和率 | 17 |
| 2.1.6 | T_1 の測定手法 | 17 |
| 2.2 | NMR の実験装置 | 17 |
| 3 | 重い電子系超伝導体 UPt₃ | 20 |
| 3.1 | 研究背景 | 20 |
| 3.1.1 | 重い電子系 | 20 |
| 3.1.2 | 重い電子系超伝導 | 24 |
| 3.2 | 先行研究 | 25 |
| 3.2.1 | UPt ₃ の多重超伝導相 | 25 |
| 3.2.2 | UPt ₃ の面内反強磁性 | 25 |
| 3.2.3 | スピン三重項超伝導の実験的証拠 | 28 |
| 3.2.4 | 奇パリティ・スピン三重項超伝導の秩序変数 | 29 |
| 3.3 | d ベクトルの軌道成分 $d(\mathbf{k})$ | 30 |
| 3.3.1 | 比熱 | 31 |
| 3.3.2 | 熱伝導率 | 32 |
| 3.3.3 | 極 Kerr 効果 | 34 |
| 3.4 | d ベクトルのスピン成分 \mathbf{d} | 34 |
| 3.4.1 | NMR | 34 |
| 3.4.2 | Josephson 効果 | 35 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.5 | 超伝導の理論研究 | 36 |
| 3.5.1 | Ginzburg-Landau 理論を用いた多重超伝導相の理論 | 37 |
| 3.5.2 | 超伝導秩序変数の既約表現による分類 | 38 |
| 3.5.3 | クーパー対に働くスピン-軌道相互作用 (SOI) | 38 |
| 3.5.4 | E_{2u} -chiral 軌道モデル | 39 |
| 3.5.5 | E_{1u} -plener 軌道モデル | 40 |
| 3.5.6 | 第一原理計算による超伝導ギャップ構造 | 40 |
| 3.6 | UPt ₃ の結晶場基底状態 | 43 |
| 3.6.1 | f 電子系の結晶場基底状態の決定 | 43 |
| 3.6.2 | LS 結合描像 | 43 |
| 3.6.3 | j - j 結合描像 | 44 |
| 3.6.4 | 結晶場分裂 | 45 |
| 3.6.5 | $J = 4$ の結晶場固有状態 | 47 |
| 3.6.6 | UPt ₃ の結晶場基底状態 | 48 |
| 3.7 | 実験手法・実験装置・解析手法 | 48 |
| 3.8 | NMR の原理 (UPt ₃) | 53 |
| 3.8.1 | Knight shift ~ 重い電子系 ~ | 53 |
| 3.8.2 | スピン格子緩和率 $1/T_1$ ~ 重い電子系 ~ | 53 |
| 3.8.3 | NMR スペクトル ~ 反強磁性 ~ | 54 |
| 3.8.4 | Knight shift ~ 反強磁性 ~ | 54 |
| 3.8.5 | スピン格子緩和率 $1/T_1$ ~ 反強磁性 ~ | 54 |
| 3.8.6 | NMR スペクトル ~ 超伝導 ~ | 54 |
| 3.8.7 | Knight shift ~ 超伝導 ~ | 55 |
| 3.8.8 | London 方程式を用いた反磁性の評価 | 57 |
| 3.9 | 実験結果 (常伝導相) | 58 |
| 3.9.1 | ¹⁹⁵ Pt-NMR スペクトル | 59 |
| 3.9.2 | Knight shift | 59 |
| 3.9.3 | スピン格子緩和率 $1/T_1$ | 65 |
| 3.10 | 実験結果 (超伝導相) | 65 |
| 3.10.1 | ¹⁹⁵ Pt-NMR スペクトルと Knight shift | 65 |
| 3.10.2 | $H\parallel c$ のスペクトルに対する反磁性効果の補正 | 68 |
| 3.10.3 | $H\parallel c$ におけるピーク効果の議論 | 69 |
| 3.10.4 | 超伝導相における $H\parallel c$ の Knight shift の磁場依存性 | 72 |
| 3.10.5 | $H\parallel c$ におけるドップラー効果のスペクトルへの影響 | 73 |
| 3.11 | 本章のまとめ | 75 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | CDW と共存する超伝導体 LaPt₂Si₂ | 77 |
| 4.1 | 研究背景 | 77 |
| 4.2 | 電荷密度波 (CDW) | 77 |
| 4.2.1 | 低次元導体の伝導電子系 | 77 |
| 4.2.2 | 電荷密度波 (CDW) とスピン密度波 (SDW) | 80 |
| 4.2.3 | 電荷密度波 (CDW) の分類 | 83 |
| 4.2.4 | 電荷密度波 (CDW) と超伝導 | 83 |
| 4.3 | 関連物質 | 85 |
| 4.3.1 | 2H-NbSe ₂ | 85 |
| 4.3.2 | SrPt ₂ As ₂ | 87 |
| 4.4 | LaPt ₂ Si ₂ の先行研究 | 88 |
| 4.5 | 目的と実験 | 89 |
| 4.6 | NMR の原理 (LaPt ₂ Si ₂) | 91 |
| 4.6.1 | NMR スペクトル ~CDW~ | 91 |
| 4.6.2 | Knight shift ~CDW~ | 92 |
| 4.6.3 | スピン-格子緩和率 $1/T_1$ ~CDW~ | 92 |
| 4.6.4 | Korringa の関係式 | 94 |
| 4.7 | 実験結果 | 94 |
| 4.8 | 議論と考察 | 97 |
| 4.9 | 本章のまとめ | 105 |
| 5 | 全体のまとめ | 106 |

1 全体の背景

1911年に Heike Kamerlingh Onnes が水銀の電気抵抗を測定中に偶然電気抵抗がゼロになる現象を見出し、その現象を驚きを持って「Superconductivity (超伝導)」と名付けた。108年が経過した現在においても超伝導現象は凝縮系物理学分野における重要課題の1つとして精力的に研究がなされている。1958年には J. Bardeen、L. N. Cooper、J. R. Schrieffer がフォノンを媒介として伝導電子が運動量空間(波数空間)で対(pair)を形成するというBCS理論を提唱し[1]、超伝導機構は理解されたかに見えた。ところがこの機構では説明不可能な超伝導体が次々発見され、それらの超伝導機構を解明すべく、現在でも精力的に研究されている。BCS理論に続く理論としては、スピン揺らぎを媒介とする対形成機構や、エキシトンなどのボソンを媒介とする対形成機構が提案されている。実験的には1979年に F. Steglich らが磁性イオンであるCeを高濃度に含む CeCu_2Si_2 で電子有効質量が通常の数百倍の強相関電子系物質において重い電子が超伝導になることを発見し[2]、非BCS機構に対する実験・理論両側面からの研究の幕が開けたとあってよい。

従来型のフォノンを媒介としたBCS超伝導機構は磁性に対して弱く、磁性と超伝導の共存はあり得ないものと考えられてきた。この CeCu_2Si_2 の発見をきっかけに磁性と超伝導という観点から研究が進み、その後の銅酸化物超伝導体、Co酸化物超伝導体、Fe系超伝導体などの発見につながっている。また近年では強磁性と共存する超伝導体がいくつも発見されている。これらに代表されるBCS理論以降の超伝導体は非従来型超伝導体と呼ばれ、反強磁性秩序(AFM)、強磁性秩序(FM)、電荷密度波(CDW)、スピン密度波(SDW)といった電氣的・磁氣的な秩序相と隣接して発現することが知られており、その秩序パラメータに由来した電氣的・磁氣的ゆらぎが超伝導の発現に関連しているのではないかと考えられている[3, 4, 5, 6]。しかし一方で、超伝導とそれらの秩序状態が微視的な観点で共存関係にあるのか競合関係にあるのかはいまだにはっきりしていない。一般に電子系が秩序状態を形成した場合、フェルミ面にエネルギーギャップを生じる。そのためBCS理論による最も単純なシングルバンド描像においては超伝導は電気・磁気秩序状態とは競合関係にある。一方で近年精力的に研究されている非従来型超伝導体においてフェルミ面を形成しているのはマルチバンドであり、このようなマルチバンド系であれば上記の秩序と超伝導の共存が可能であるとされている。

本研究では反強磁性秩序と共存している可能性が指摘されている重い電子系超伝導体 UPt_3 および、電荷密度波(CDW)と共存する超伝導体 LaPt_2Si_2 に対して、微視的な研究手法である核磁気共鳴法(NMR)を用いてそれらの微視的電子状態を調べた。NMRは物質中の局所電子状態密度やスピン状態を測定できる実験手法であり、電氣的・磁氣的秩序の形成を敏感に捉えることが可能である。特に結晶中に局所対称性の異なる原子サイトが複数存在する場合にそれらの電子状態を分離して測定可能であるという点で強力な実験手法である。本章では全体に共通する超伝導や物理現象の概要を紹介し、第2章ではNMRの基本原理や実験装置の解説、第3章では UPt_3 の超伝導状態について、第4章では LaPt_2Si_2 のCDW機構について述べる。

1.1 超伝導

超伝導は1911年にH. Kamerlingh OnnesによってHgで発見された現象である。その後の研究により、超伝導は多くの金属において低温で発現することがわかった。特に電気抵抗ゼロ、完全反磁性効果(マイスナー効果)、ジョセフソン効果などが共通の特徴とされている。本節では主に超伝導の基本的な性質および分類を初めに紹介し、それらの電磁氣的応答の違いについて主に文献[7, 8]を参考に述べる。

1.1.1 電磁応答による分類

超伝導体はマクロな電磁応答の違いによって第I種超伝導体と第II種超伝導体に分類される。これらの違いは図1と図2に示すように外部磁場を印加した際、超伝導が破壊される臨界磁場の違いで定義されている。第I種超伝導体は外部磁場を印加した際、図1および図2の黒線に見られるように低磁場ではマイスナー効果によって試料中に磁束が侵入しなかったのが、臨界磁場 H_c 以上においては超伝導状態が完全に破壊され、常伝導状態へと移る。それに対して第II種超伝導体は図1および図2の赤線で示したように下部臨界磁場 H_{c1} において磁束が侵入し始める。この時超伝導状態は完全には破壊されず、上部臨界磁場 H_{c2} まで常伝導状態に移らない。

これらの違いはGinzburg-Landau(GL)理論によると H_{c2} と H_c の間にはGL磁場侵入長 λ_{GL} とGLコヒーレンス長 ξ_{GL} を用いて

$$H_{c2} = \sqrt{2} \frac{\lambda_{GL}}{\xi_{GL}} H_c \quad (1)$$

の関係がある。 λ_{GL} と ξ_{GL} の比をGLパラメータ $\kappa_{GL} = \lambda_{GL}/\xi_{GL}$ として $H_{c2} < H_c$ 、すなわち $\kappa_{GL} < 1/\sqrt{2}$ となる場合、磁束の侵入によって常伝導-超伝導境界面を形成することはできず、 H_c で超伝導状態が破壊される第I種超伝導体となる。一方で $H_{c2} > H_c$ 、即ち $\kappa_{GL} > 1/\sqrt{2}$ となる場合は超伝導-常伝導境界面の形成によって渦糸混合状態と呼ばれる超伝導状態と常伝導状態が共存した状態が現れる。現実の超伝導体においては純粋な金属を除いてほとんどの化合物で第II種超伝導体に分類される。

1.1.2 第II種超伝導体の臨界磁場

既に述べたように、第II種超伝導体には磁束が侵入し始める下部臨界磁場 H_{c1} と超伝導が完全に破壊される上部臨界磁場 H_{c2} が存在する。これらは、それぞれ $\pi\lambda_{GL}^2$ と $\pi\xi_{GL}^2$ あたりに磁束が1本侵入した際のギブス自由エネルギー G_s を計算することで得られ、それぞれ

$$H_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda_{GL}^2} \ln\left(\frac{\lambda_{GL}}{\xi_{GL}}\right) \quad (2)$$

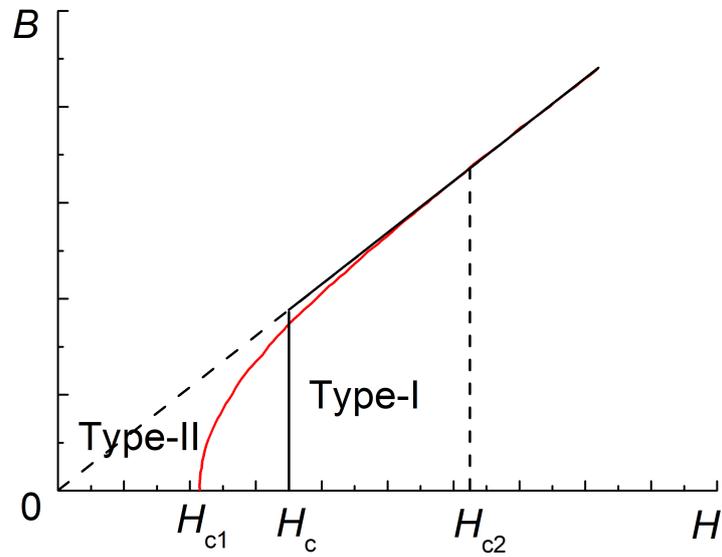


図 1: 第 I 種超伝導体 (黒線) と第 II 種超伝導体 (赤線) における磁束密度の磁場依存性

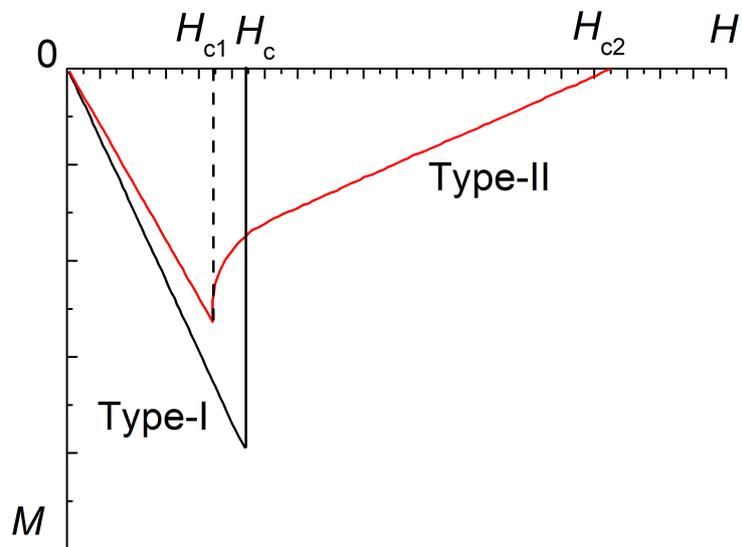


図 2: 第 I 種超伝導体 (黒線) と第 II 種超伝導体 (赤線) における磁化の磁場依存性

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2} \quad (3)$$

の形で与えられる。ただし実際には超伝導体内部の不純物効果による影響を受けるためこの値とはずれる。実際の実験では WHH(Werthamer-Helfand-Hohenberg) 理論を基に実験的に得られた H_{c2}^{obs} の T_c 近傍の初期勾配 $(dH_{c2}^{\text{obs}}/dT)_{T=T_c}$ を用いて

$$H_{c2}^{\text{orb}} = a \left(\frac{dH_{c2}^{\text{obs}}}{dT} \right)_{T=T_c} \quad (4)$$

の形で求められる [9]。ここで a は負の定数であり、不純物による効果の有無で -0.72 (clean limit) \sim -0.693 (dirty limit) の範囲で変化する。上記の磁束の侵入による超伝導の破壊は軌道対破壊効果と呼ばれ、それによる上部臨界磁場 H_{c2}^{orb} は軌道限界 (orbital limit) と呼ばれる。

一方で、外部磁場による電子系のゼーマン効果によって超伝導状態が破壊されることもある。磁場中では準粒子スピン系はゼーマン分裂によるスピン分極を引き起こす (パウリ常磁性)。後に述べる BCS 理論によると、超伝導状態はフェルミ面近傍の 2 電子が運動量空間 (波数空間) でスピン一重項対を形成することで引き起こされる。パウリ常磁性によるスピン分極エネルギーが超伝導凝縮エネルギーを上回った時、スピン一重項対状態が破壊され準粒子スピンは磁場方向にそろふ。この上部臨界磁場 H_P を常磁性限界 (Pauli limit) と呼び、

$$\frac{1}{2}\chi_s H_P^2(T) = \frac{1}{8\pi} H_c^2(T) \quad (5)$$

であらわされる。伝導電子による χ_s はパウリスピン磁化率であり、特に χ_s が大きいときにこの影響は大きい。

第 II 種超伝導体においては軌道臨界磁場 H_{c2}^{orb} と常磁性限界磁場 H_P の内、より値が小さい方が H_{c2}^{obs} に大きく影響する。図 3 に軌道対破壊効果とパウリ対破壊効果の両方が現れる場合の自由エネルギーの磁場依存性 $G_s(H)$ の概略図を示す。破線 ON は第 I 種超伝導体の $G_s(H)$ 、実線 ON' は軌道対破壊効果が H_{c2} の起源となる場合の第 II 種超伝導体の $G_s(H)$ である。1 点破線はパウリ効果によるスピン常磁性エネルギーで、パウリ対破壊効果が H_{c2} の起源の場合は点 A から H_P へ $G_s(H)$ は連続的に接続する。 H_{c2} が H_P によって決まる場合、 H_{c2} における転移は時間反転対称性を破るため一次相転移となる。しかしながら、この効果は物質中の非磁性不純物によって阻害されるため、パウリ対破壊効果が生じている物質であっても二次相転移の H_{c2} が観測されることが多いとされている。しかし一方で、重い電子系超伝導体の UPd₂Al₃ や CeCoIn₅ の純良単結晶においては、実際に H_{c2} 近傍にてピーク効果と呼ばれるヒステリシスが磁化曲線で観測されており [10, 11, 12]、パウリ対破壊効果に関連した Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov(FFLO) 状態が実現しているのではないかと考えられている。

1.1.3 微視的機構による分類

超伝導の微視的理論の一つに 1957 年に J. Bardeen、L. N. Cooper、J. R. Schrieffer が提唱した BCS 理論が存在する [1]。BCS 理論では電子が格子振動 (フォノン) を介した電子間引力相互作用

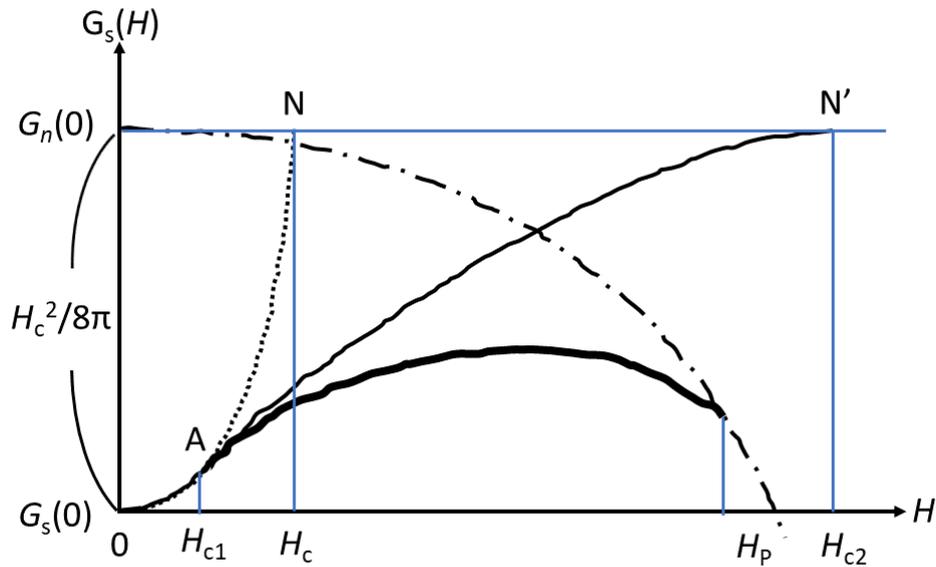


図 3: 軌道対破壊効果とパウリ対破壊効果が両方働く場合の第 II 種超伝導体における自由エネルギーの磁場依存性。

用を通じて運動量空間で対(クーパー対)を形成することで、フェルミ面の電子がフェルミオンからボゾンになることで集団凝縮が可能となり、超伝導体に現れる特異な物理現象を説明している。その後、引力は電子-格子相互作用以外でもよいことが指摘され [13]、クーパー対を形成する電子間引力相互作用の起源によって超伝導体は従来型と非従来型に分類される。一般に従来型は電子-格子相互作用を引力の起源とし、非従来型はその他磁気ゆらぎやエキシトンなどが引力の起源であると考えられている。

1.1.4 従来型超伝導体

従来型超伝導体は一般に電子-格子相互作用を引力の起源としてクーパー対が形成されている超伝導体である。この従来型超伝導体の微視的機構はBCS理論によって与えられた [1]。これは2電子間にフォノンを介した引力相互作用が存在するとき、フェルミ液体状態は安定な状態ではなくなり、2電子が全スピン角運動量ゼロのスピン一重項状態を全ての電子が形成するようなコヒーレント状態が安定となる。この状態はクーパー対と呼ばれ、実空間というよりは運動量空間(波数空間)での対である。BCS理論における引力相互作用は電子-格子相互作用であり、運動量空間で等方的な引力相互作用である。

このBCS理論におけるハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}', \sigma'} c_{\mathbf{k}', \sigma} \quad (6)$$

である。ここで \mathbf{k} は電子の波数、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は電子のバンドエネルギー、 $c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}, \sigma}$)は電子の生成(消滅)演算子、 $V < 0$ は引力相互作用である。このハミルトニアンに対して化学ポテンシャル μ を $\xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ の形で導入し、 $\mathbf{q} = 0$ 以外の成分を無視することで分子場近似を行うと、超伝導秩序変数は

$$\Delta = -V \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \quad (7)$$

$$\Delta^* = -V \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \quad (8)$$

で与えられる。この超伝導秩序変数は超伝導基底状態を準粒子状態との間のエネルギーギャップを特徴づけるものである。

BCS超伝導状態における準粒子のエネルギー期待値は

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \quad (9)$$

より、BCS超伝導の状態密度は

$$\rho_s^{\text{BCS}}(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon) \quad (10)$$

$$\approx \begin{cases} \frac{\rho^*(\varepsilon_{\text{F}})|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}} (\varepsilon \geq \Delta) \\ 0 (\varepsilon < \Delta) \end{cases} \quad (11)$$

を得る。ここで $\rho^*(\varepsilon_{\text{F}})$ は常伝導状態のフェルミ面の電子状態密度である。この秩序変数 Δ は等方的s波の対称性を持つため、エネルギーギャップの励起に関しても等方的で、 \mathbf{k} に依存しない。したがって様々な熱力学量や輸送量は指数関数的温度依存性を示す。

超伝導転移温度 T_c や熱力学的臨界磁場 H_c は上記の Δ を用いて

$$k_{\text{B}} T_c = 1.14 \hbar \omega_{\text{D}} \exp\left(-\frac{1}{\rho^*(\varepsilon_{\text{F}})|V|}\right) \quad (12)$$

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{1}{2} \rho^*(\varepsilon_{\text{F}}) \Delta^2 \quad (13)$$

$$= 2 \rho^*(\varepsilon_{\text{F}}) (\hbar \omega_{\text{D}})^2 \exp\left(-\frac{2}{\rho(\varepsilon_{\text{F}})|V|}\right) \quad (14)$$

の形で与えられる。そのため超伝導体においてはこのエネルギーギャップ Δ が良い秩序変数となる。それゆえフェルミ面にエネルギーギャップを伴う他の秩序状態とは一般に競合関係にある。

この従来型超伝導体の特徴の一つに磁性不純物に対する脆弱性が挙げられる。この磁性不純物による影響はA. A. AbrikosovとL. P. Gor'kovによって計算されている(A-G理論)[14]。彼らは伝導電子スピン \mathbf{s} と磁性不純物スピン \mathbf{S} 間に働くスピン交換相互作用ハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -2JS \cdot \mathbf{s} \quad (15)$$

を導入した。この時、磁性不純物間の相互作用は無視し、超伝導体内部にランダムに磁性不純物が分布している状況を仮定している。このスピン交換相互作用は時間反転対称性を破るため、クーパー対に有限の寿命 τ が現れる。この τ の逆数は対破壊パラメータ ρ と呼ばれ、

$$\rho = \frac{n}{k_B T_c} \rho^*(\varepsilon_F) J^2 S(S+1) \quad (16)$$

であらわされる。ここで n は不純物濃度である。これを用いて A-G 理論による超伝導転移温度 T_c は

$$\ln(T_c/T_{c0}) = \Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \rho\right) \quad (17)$$

であらわされる。ここで T_{c0} は不純物がない場合の超伝導転移温度、 Ψ はダイガンマ関数である。この時、磁性不純物濃度が $\rho_{cr} = k_B T_{c0}/4\hbar\gamma$ に達したとき、超伝導は完全に破壊される。ここで γ はオイラー定数である。

一方、非磁性不純物に対しては磁性不純物ほど大きな散乱を受けない。非磁性不純物が生み出す電氣的不均一性は伝導電子が感じるスピン-軌道相互作用を通じてスピン反転を引き起こす。このような場合、伝導電子のスピン角運動量 $\hbar s$ は良い量子数とならず、 $\hbar j = \hbar l + \hbar s$ の全角運動量 j を新たな量子数をとした新たなブロッホ波を定義する必要がある。これによってクーパー対を形成する際の 2 電子の波動関数は $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$ から

$$|\mathbf{n}, \sigma\rangle = \sum_{k, \sigma} \langle \mathbf{n} | \mathbf{k} \rangle |\mathbf{k}\rangle \quad (18)$$

のように非磁性不純物による散乱を含む形に修正される。この $|\mathbf{n}, \sigma\rangle$ と $|\mathbf{-n}, \mathbf{-}\sigma\rangle$ もまた電子-格子相互作用を通じてクーパー対を形成することが可能であるため、非磁性不純物による影響は磁性不純物ほど大きな影響を与えない [15]。

1.1.5 非従来型超伝導体

上記の従来型超伝導体の枠組みに収まらない超伝導体は非従来型超伝導体と呼ばれる。非従来型超伝導体においては電子-格子相互作用以外がクーパー対を形成していると考えられており、その候補としては伝導電子のスピン揺らぎに由来する磁気ゆらぎや電荷ゆらぎ、多極子ゆらぎなど様々なものが提案されている。これらの相互作用は電子-格子相互作用とは異なり引力に波数依存性を有する場合がある。

異方的対形成の例として古くから議論されているものに ^3He の超流動がある。 ^3He はパラマグノンスピン揺らぎを媒介した異方的三重項超流動と考えられている [16]。電子系における対形成も同様に考えることができ [13, 17]、非 BCS 超伝導での対形成ポテンシャルは、波数空間で異方的となり、ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{non-BCS}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} c_{-\mathbf{k}, \sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma_3} c_{-\mathbf{k}, \sigma_4} \quad (19)$$

となる。ここで、 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma_4} = \langle -\mathbf{k}, \sigma_1; \mathbf{k}, \sigma_2 | V | -\mathbf{k}', \sigma_4; \mathbf{k}', \sigma_3 \rangle$ である。従来型超伝導と同様に化学ポテンシャルを考慮して計算すると、超伝導秩序変数は

$$\hat{\Delta}_{\mathbf{k},\sigma,\sigma'} = - \sum_{\mathbf{k}',\sigma_3,\sigma_4} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma,\sigma',\sigma_3,\sigma_4} \langle c_{\mathbf{k}',\sigma_3} c_{-\mathbf{k}',\sigma_4} \rangle \quad (20)$$

$$\hat{\Delta}_{-\mathbf{k},\sigma,\sigma'}^\dagger = - \sum_{\mathbf{k},\sigma_1,\sigma_2} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma_1,\sigma_2,\sigma,\sigma'} \langle c_{-\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma'}^\dagger \rangle \quad (21)$$

と表される。この超伝導秩序変数は、超伝導対関数の対称性が準粒子のフェルミオンの反対称性による制約によって、その軌道状態とスピン状態の合成関数のパリティが奇でなければならないため、軌道の偶奇性により偶パリティと奇パリティの2種類の対状態が考えられる。従って秩序変数はフェルミオンの反対称性により、その転置と $\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = -\hat{\Delta}^t(-\mathbf{k})$ の関係を満たしていなければならない。

つまり(結晶の空間反転対称性が保たれている時)軌道が偶パリティの場合、反対称スピン対(スピン一重項対)を持ち、スピン対のパリティは奇となる。このときの秩序変数は

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \psi(\mathbf{k})i\hat{\sigma}_y \quad (22)$$

と書ける。ここで $\psi(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} に依存したスカラー関数、 $\hat{\sigma}_y$ はパウリ行列の y 成分である。一方、軌道が奇パリティの場合、スピン成分は偶パリティを持つスピン三重項対となり、秩序変数は

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = (\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})i\hat{\sigma}_y \quad (23)$$

の形であらわされる。ここで $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ は奇のベクトル関数である。(この d ベクトルについては3章で詳しく述べる。)つまり非BCS型の秩序変数は

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{k})i\hat{\sigma}_y & (l : \text{even}) \\ (\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})i\hat{\sigma}_y & (l : \text{odd}) \end{cases} \quad (24)$$

とあらわされる。超伝導状態の準粒子エネルギー期待値は

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\psi(\mathbf{k})|^2} & (l : \text{even}) \\ \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k})|} & (l : \text{odd}) \end{cases} \quad (25)$$

であらわされ、超伝導状態の準粒子状態密度は

$$\rho_s^*(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon) \quad (26)$$

$$\approx \frac{\rho^*(\varepsilon_F)|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \hat{\Delta}^\dagger(\mathbf{k})\hat{\Delta}(\mathbf{k})}} \quad (27)$$

であらわされる。秩序変数が \mathbf{k} に依存するため、超伝導ギャップにはフェルミ面上で図4に示すように点もしくは線でギャップが消失するノードが出現する。フェルミ面近傍の準粒子状態密度は異

方的超伝導ギャップを反映して

$$\rho_s^*(\varepsilon) \propto \begin{cases} \varepsilon & (\text{line nodes}) \\ \varepsilon^2 & (\text{point nodes}) \end{cases} \quad (28)$$

となる (図 5)。近年精力的に研究されている銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体、重い電子系超伝導体といった非従来型超伝導体には異方的エネルギーギャップを伴うものが多く、そのような場合、波数依存性を有する何らかの引力がクーパー対を形成していると考えられている。超伝導ギャップの形状に関してはその波数依存性によって点状のノードを持つものや、線状のノードを持つものが現れる。図 4(b)(c) に示すものは結晶対称性等を考慮しない最も単純なギャップ構造である。このような場合はポーラー型やアキシャル型などに分類される。近年は実験・理論の進展によって、結晶対称性を基にした議論が可能となり、単純な議論が難しくなっている。

また、この非従来型超伝導体においては電子間相互作用が大きな強相関電子系物質が多く含まれており、磁性不純物に対して非常に強固な性質を持つ場合がある。特に重い電子系に超伝導体においては、大きな局在磁気モーメントを有する f 電子が格子を組む近藤格子が形成されていることもあり、磁性が超伝導を安定化させていると考えられている。一方、この重い電子系超伝導体は、非磁性不純物に対して脆弱なことも知られており、これは近藤格子系によって安定化していたブロッホ波が非磁性不純物による格子欠損の効果によって強く散乱されることに起因している。

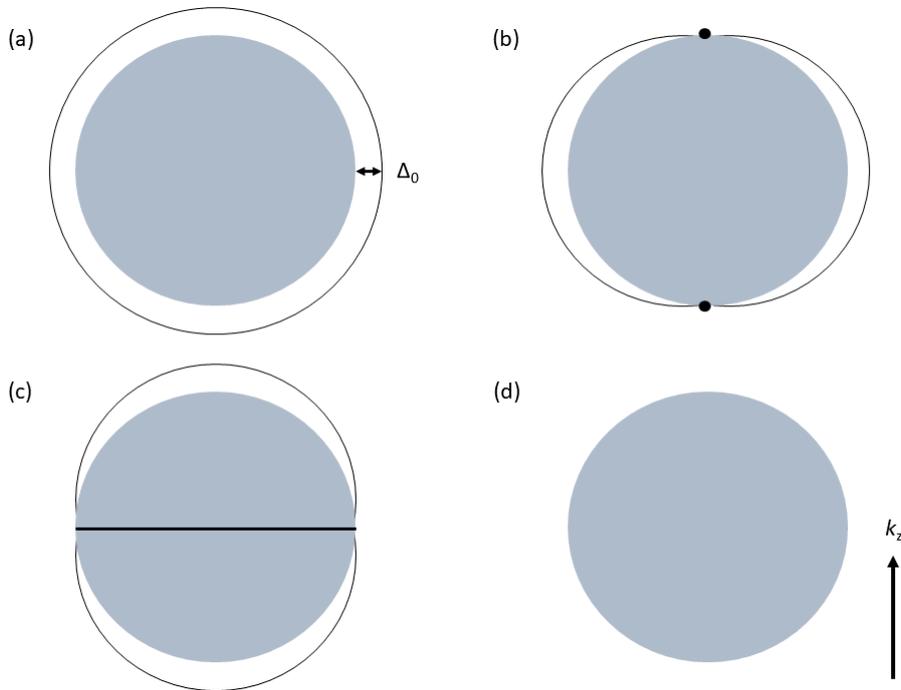


図 4: (a) フルギャップ、(b) アキシャル型、(c) ポーラー型超伝導ギャップの形状。(d) は常伝導のギャップなし。

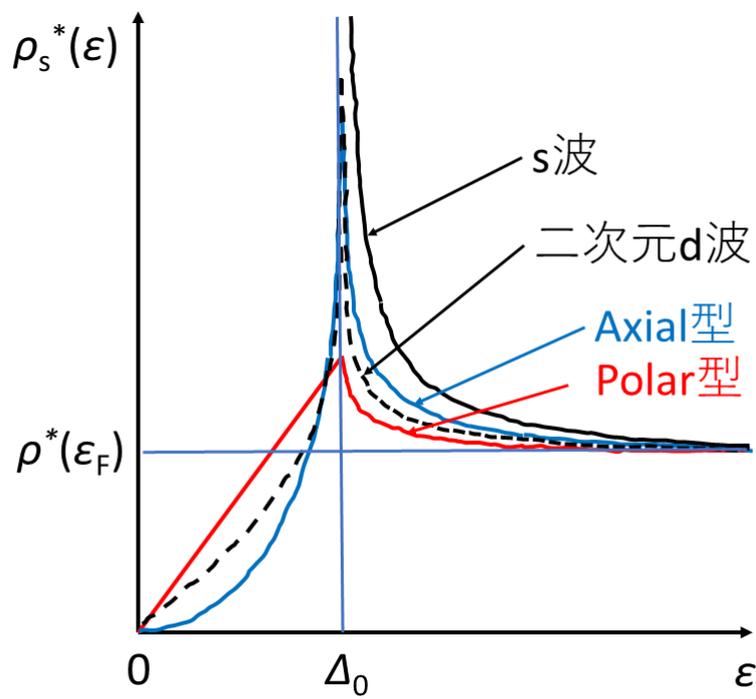


図 5: フルギャップ型、アキシヤル型、ポーラー型、2次元 d 波の超伝導ギャップにおける $\rho_s^*(\varepsilon)$ のエネルギー依存性

2 全体の実験原理と装置

本章では全体に共通する NMR の実験原理と実験装置に関して述べる。

2.1 全体の NMR 原理

ここでは NMR の原理のうち、全体に共通する基本的な部分に関して、文献 [18] を基に紹介する。

2.1.1 NMR スペクトル

一般に、原子核は複数個の陽子と中性子から成り、それらのスピン角運動量の合成によって核スピン角運動量 $\hbar\mathbf{I}$ が定義される。また、陽子と中性子の分布は $I \geq 1$ の時は球対称ではないため、核はその電荷分布による核四極子モーメント \mathbf{Q} を持つ。この核スピン \mathbf{I} のエネルギー準位は、孤立系では $(2I + 1)$ 重に縮退しているが、外部磁場 \mathbf{H}_0 中においてはゼーマン相互作用

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (29)$$

によってエネルギー準位は $\hbar\omega_0 = \hbar\gamma_n H_0$ の等間隔で分裂する。ここで、 γ_n は核磁気回転比、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもので、ディラック定数とも呼ばれる。また、この核スピンは、原子核周囲の電子のスピン角運動量 $\hbar\mathbf{S}$ や軌道角運動量 $\hbar\mathbf{L}$ との超微細相互作用 A_{hf} を通じて余分の内部磁場 \mathbf{H}_{in} を受けており、それによってハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{in}} \quad (30)$$

$$= -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{in}}) \quad (31)$$

となり、エネルギー準位間は $\hbar\omega = \hbar\gamma_n H = \hbar\gamma_n (H_0 + H_{\text{in}})$ に修正されるが、依然としてエネルギー準位間は等間隔である。そのため $\hbar\omega$ に等しい振動磁場を印加した場合、1 本のスペクトルのみが観測される (図 7)。上記の効果に加えて、核周囲の電子配置が低対称の場合、周囲のイオンの作る静電ポテンシャルが核位置で作る電場勾配と核四重極モーメント \mathbf{Q} が電氣的相互作用を行う。この時、核四重極ハミルトニアン

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (32)$$

を $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ の条件で摂動として導入することによって、エネルギー準位は最終的に

$$E_m = \gamma_n \hbar m H_0 + \gamma_n \hbar m H_{\text{in}} \quad (33)$$

$$+ \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \left[\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi) \{3m^2 - I(I+1)\} \right] \quad (34)$$

のように修正される。ここで、 e は電気素量、 V_{zz} は局所対称性の量子化軸方向における電場勾配、 Q は電気四重極モーメント、 $\eta (= V_{zz}/(V_{xx} - V_{yy}))$ は非対称パラメータ、 θ と ϕ は外部磁場と電場勾配間の極角度と方位角度、 m は核の磁気量子数である。このときの流れを図 6 に示す。図中の ν_Q は NQR 周波数で

$$\frac{h}{6}\nu_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \quad (35)$$

の関係を持つ。この核四重極相互作用によって等間隔だったエネルギー準位は図 8 のようにシフトし、エネルギー間隔が非等価になる。このエネルギー準位間に等しいエネルギーを持った振動磁場 $\omega_{\text{res}}^{(m+1 \leftrightarrow m)}/2\pi = (E_m - E_{m+1})/\hbar$ を印加することで核スピンの励起され、共鳴吸収が生じることにより図 8 のような $2I$ 本のピークを持った NMR スペクトルを得ることができる。ここに現れる H_{in} や ν_Q 、 η は核の種類や原子位置の局所対称性によって異なる値を示すため、NMR スペクトルにはサイトセレクトィブな電子状態の情報が含まれている。この NMR スペクトルを得る手法としては主に Free Induction Decay 法と Spin-Echo 法が存在する。

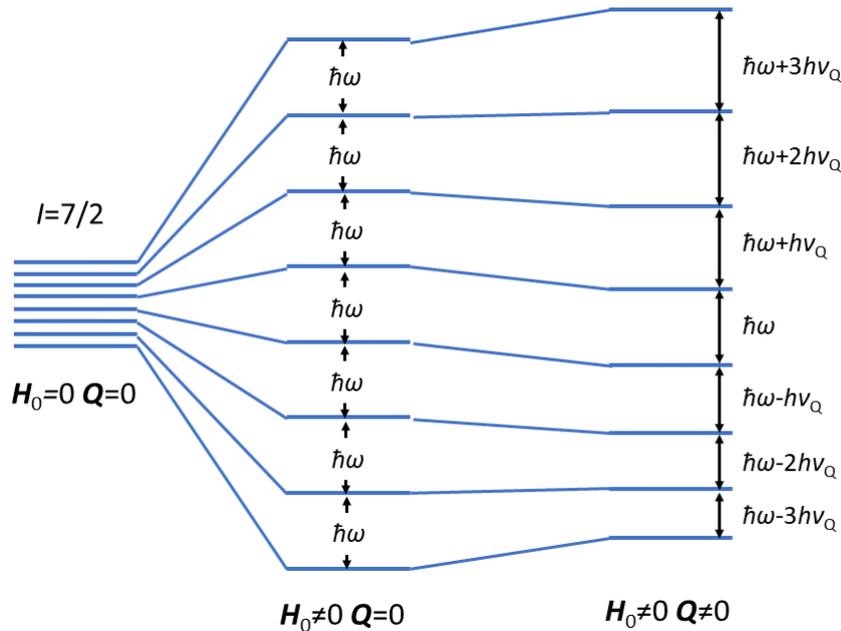


図 6: $I = 7/2$ における核スピンのエネルギー準位の模式図。

2.1.2 Free Induction Decay 法

核スピン I 、核磁気回転比 γ_n の核スピン系を考える。これに静磁場 \mathbf{H} を z 方向に印加すると、個々の核磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_i$ は角速度 $\omega_0 = \gamma_n H$ で z 軸周りで左回りに歳差運動する (図 9)。この時

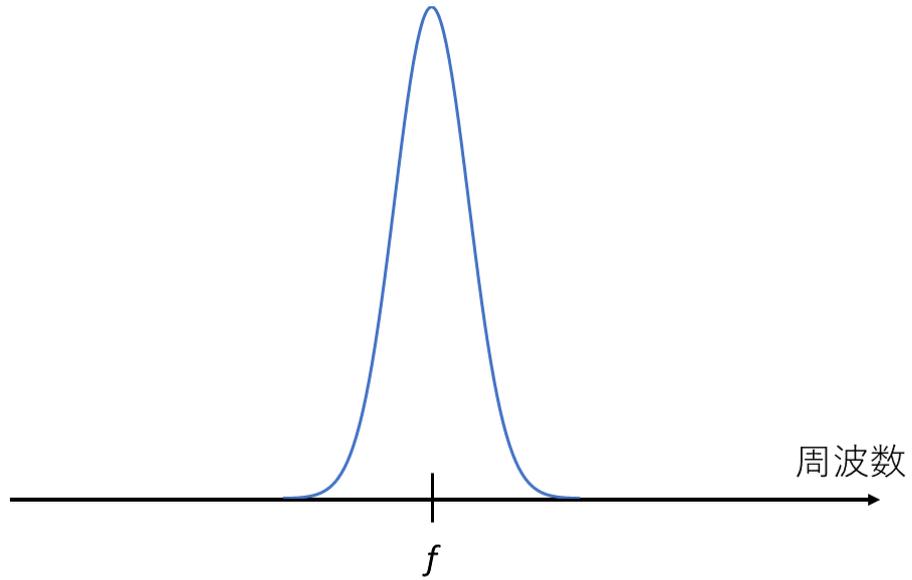


図 7: $H_0 \neq 0$, $Q = 0$ の場合の NMR スペクトル。 $f = \omega/2\pi$ は共鳴周波数。

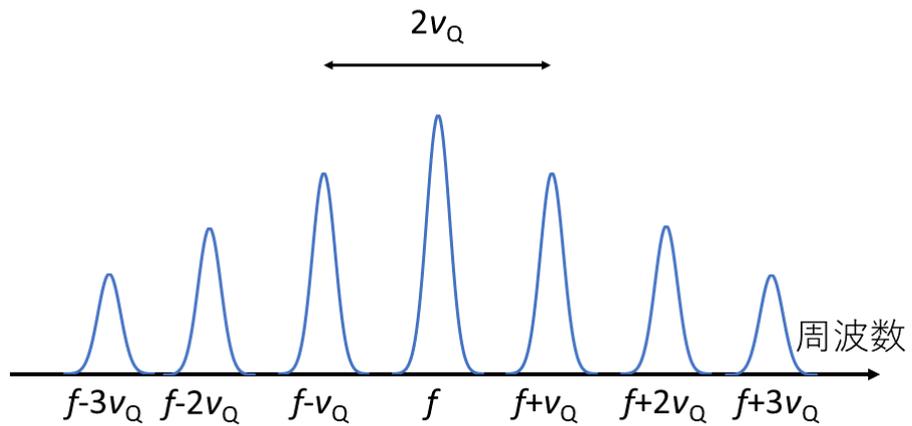


図 8: $I = 7/2$ の場合の $H \neq 0$ における NMR スペクトルの模式図。ここで f は $m = 1/2$ と $m = -1/2$ の準位間の共鳴周波数 $f_{\text{res}}^{1/2 \leftrightarrow -1/2}$ である。

個々の核磁気モーメントの総和の平均値は $M = \sum_i \langle \mu_i \rangle$ であり、 M は z 軸方向を向く。この核スピンの H の垂直方向から周波数 ω_0 の振動磁場 H_1 を時間 t_W だけ印加すると、核磁化は ω_0 の歳差運動を保ちながら面内に $\theta = \gamma_n H_1 t_W$ だけ回転する。特に $\theta = \pi/2$ の振動磁場 ($\pi/2$ パルス) を印加した時、面内に核磁化 M の回転運動による最大の誘導起電力が発生し、信号が観測される (図 10)。ただし個々の核スピンの ω_0 は局所磁場の不均一性 δH によって多少ばらつきが存在するため、緩和時間 T_2^* で誘導起電力は減衰していく。この減衰する誘導起電力による信号を自由歳差減衰 (Free Induction Decay, FID) と呼ぶ。この時、 $T_2^* < t_W$ の物質においては印加パルスに信号が隠れるため、FID による信号の観測は不可能である。この T_2^* は不純物や格子欠陥などによって減少する。

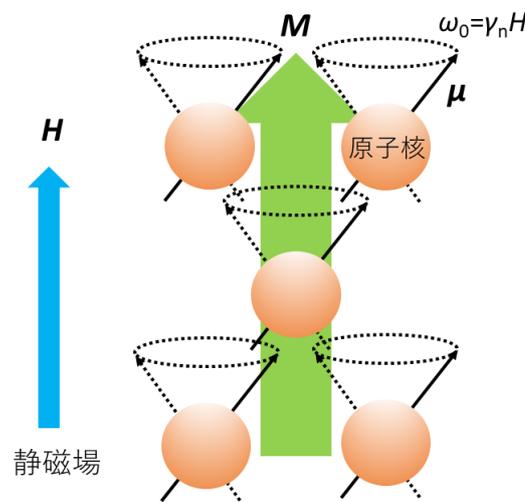


図 9: $H \parallel z$ における核スピンの歳差運動の模式図

2.1.3 Spin-Echo 法

Hahn はこの問題を解決するにあたって、 $\pi/2$ パルスの時間 τ 後に $\theta = \pi$ パルスを加えることで T_2^* による減衰を回避する Spin-Echo 法を見出した [19]。まず $\pi/2$ パルスで核磁化を面内に倒す。その後 τ で FID による ω_0 からのばらつきが生じるが、 π パルスを印加させることで位相を反転、FID の影響も反転し、 τ 後に再び ω_0 に収束する。一連の流れを図 11 に示す。

2.1.4 Knight shift

有限温度において、核が感じる内部磁場 H_{in} は時間とともに揺らいでいる。Knight shift (K) はその時間平均 $\langle H_{in} \rangle$ と外部磁場 H の比 $K = \langle H_{in} \rangle / H$ で定義される。周波数掃引 NMR の場合は

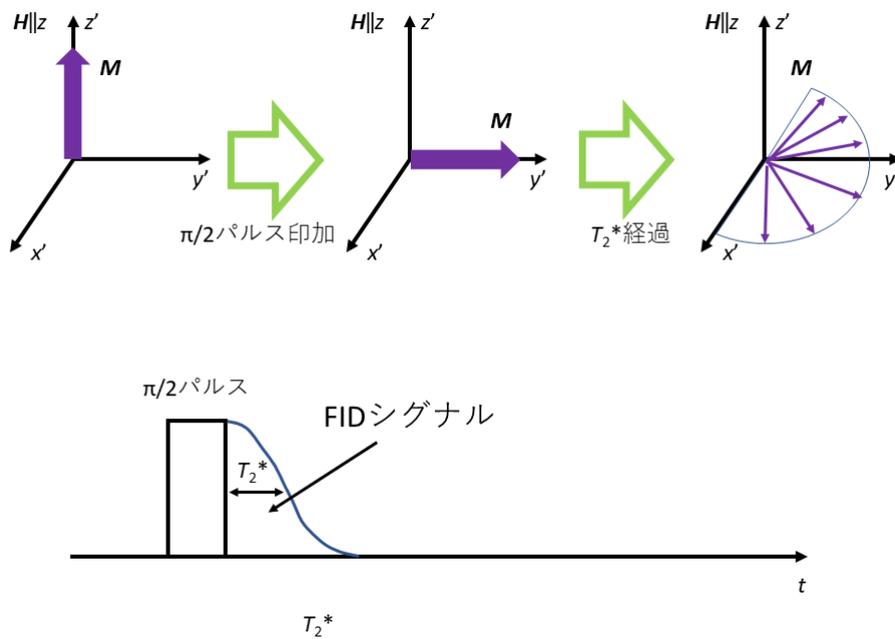


図 10: (a) $\pi/2$ パルス印加後の核磁化の振る舞いと (b) $\pi/2$ パルスによる FID シグナルの模式図

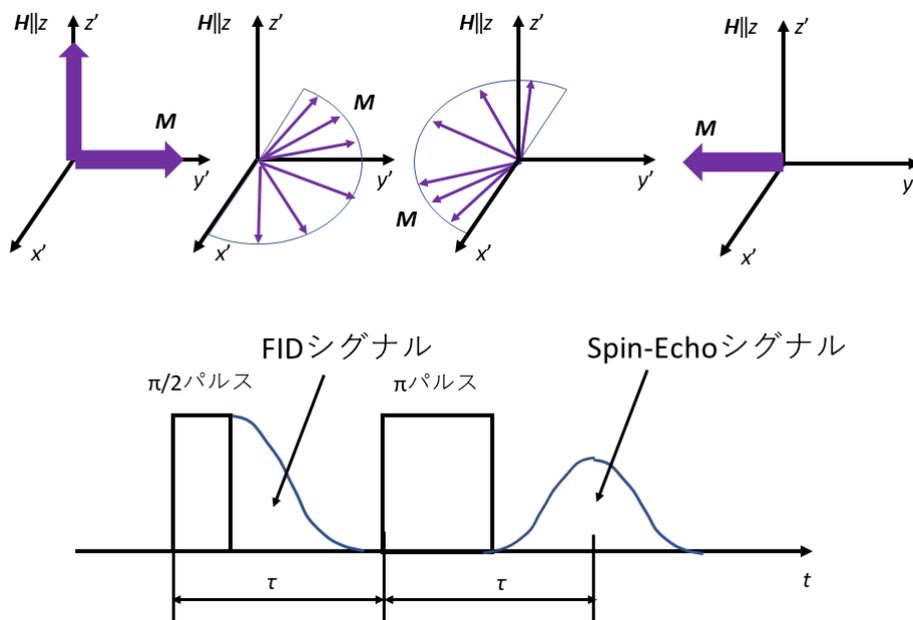


図 11: Spin-Echo 法の概略図

図 12 に示すように、各磁場方向の NMR スペクトルのセンターピーク ($m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$) の共鳴周波数 ω_{res} は H_{in} を受けて

$$\omega_{\text{res}} = \gamma_n(H + H_{\text{in}}) = \omega_0 + \gamma_n H_{\text{in}} \quad (36)$$

のように孤立原子核の共鳴周波数 ω_0 とは異なる値を示す。この差分 $\Delta\omega$ を用いて、

$$K = \frac{H_{\text{in}}}{H} = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \quad (37)$$

の形で Knight shift を得ることができる。

この Knight shift は、主に伝導電子のスピン成分 K_{spin} と軌道成分 K_{orb} 、外部磁場による化学シフト K_{cs} の和で構成されており、これらの成分は、それぞれ原子核と電子間に働く超微細結合定数 A_{hf} を通じてバルクの静的磁化率 $\chi(\mathbf{q} = 0, \omega = 0)$ と

$$K_x = \frac{A_{\text{hf}}^x}{\mu_B N_A} \chi_x(\mathbf{0}, 0) \quad (38)$$

のような比例関係にある。ここで、 $x = \text{spin, orb, cs}$ である。(化学分野ではケミカルシフトを σ_{cs} とあらわすことが多い。) よって Knight shift を測定することで原子核周りの電子が生み出す局所静的磁化率を測定することが可能である。

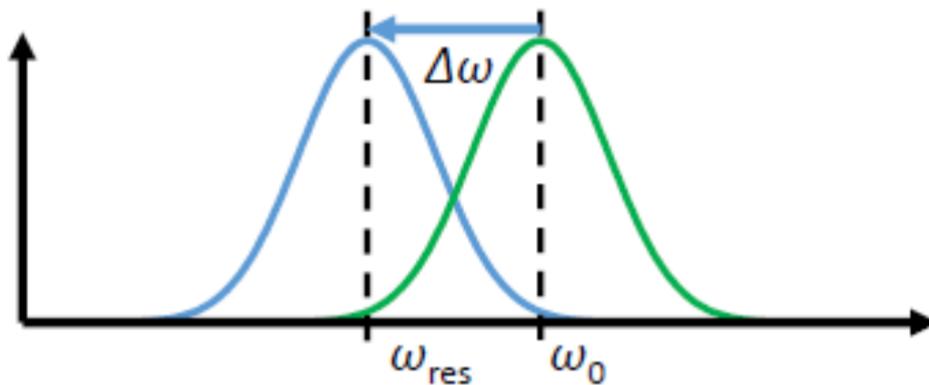


図 12: 内部磁場 H_{in} によるセンターピーク ($m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$) のずれ

2.1.5 スピン-格子緩和率

有限温度において、励起状態にある核スピンは周囲の電子が生み出す内部磁場のゆらぎ δH_{in} を通じて核周囲のフェルミエネルギーの電子スピンのエネルギーを遷移させ、熱平衡状態に戻る。この特性時間をスピン-格子緩和時間 T_1 、その逆数をスピン-格子緩和率 $1/T_1$ という。 $1/T_1$ は $\delta H_{\pm} = \delta H_{\text{in}}^x \pm \delta H_{\text{in}}^y$ を用いて

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_0 t \left\langle \frac{\delta H_+(t) \delta H_-(0) + \delta H_-(t) \delta H_+(0)}{2} \right\rangle \quad (39)$$

の形であらわされる。この $\delta H_{\pm}(t)$ は周囲の電子スピンの由来するものなので、超微細結合定数 A_{hf} を波数 \mathbf{q} のフーリエ成分であらわした $A_{\mathbf{q}}^{\text{hf}}$ を用いて

$$\delta H_{\pm} = \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}^{\text{hf}} S_{\mathbf{q}}^{\pm} \quad (40)$$

の関係が得られる。それに加え、揺動散逸定理

$$\frac{\hbar \text{Im} \chi_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)}{(\gamma_e \hbar)^2 (1 - e^{-\hbar \omega_0 / k_B T})} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_0 t \left\langle \frac{S_{\mathbf{q}}^+(t) S_{\mathbf{q}}^-(0) + S_{\mathbf{q}}^-(t) S_{\mathbf{q}}^+(0)}{2} \right\rangle \quad (41)$$

を用いることで、 $1/T_1$ の一般的な標識

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}^{\text{hf}} A_{-\mathbf{q}}^{\text{hf}} \frac{\text{Im} \chi_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (42)$$

が得られる。ここで γ_e は電子磁気回転比、 $\chi_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)$ は外部磁場に垂直面内の動的磁化率である。よって $1/T_1$ を測定することで原子核周りの電子が生み出す局所動的磁化率を測定することができる。

2.1.6 T_1 の測定手法

実験的に T_1 を得るには Spin-Echo 法に Comb パルスを加えた手法が一般的に用いられている。図 13 に一連のパルス系列を示す。まず Comb パルスによって核スピンを励起させ、 t_j 経過後に Spin-Echo 法を行うことで t_j 間に基底状態に戻った核磁気モーメントの z 軸成分 $M_z(t_j)$ のみを検出する。これによって得られた信号強度 $I(t_j)$ の t_j 依存性をローレンツ型の緩和曲線でフィッティングすることで T_1 を得ることができる。特に $I = 1/2$ の場合は 1 成分のローレンツ曲線 $I(t_j) = I(\infty)(1 - \exp(-t_j/T_1))$ (図 14) によるフィッティングで見積もられる。

2.2 NMR の実験装置

実験装置のブロックダイアグラムを図 15 に示す。本研究では振動磁場をパルスの試料に印加するパルス NMR 法を用いた。まず、Computer を使ってパルス系列を指定し、Pulse generator に

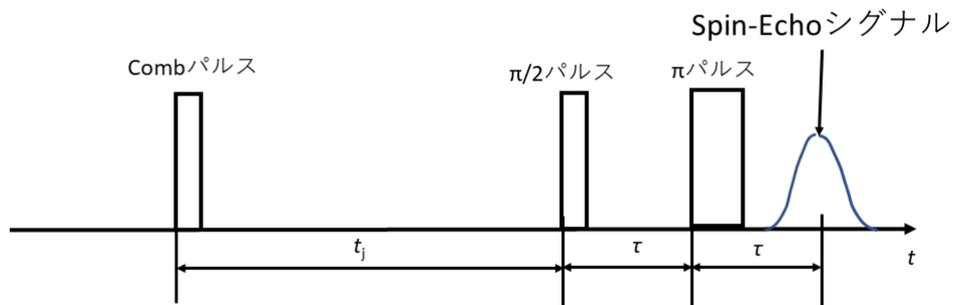


図 13: T_1 を測定する場合のパルス系列。

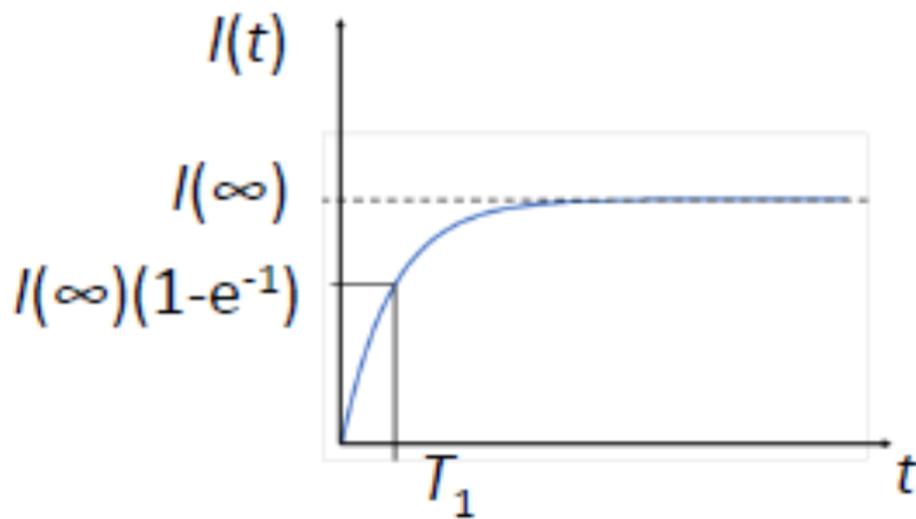


図 14: $I = 1/2$ における緩和曲線

その系列を命令する。Signal generator では高周波の交流信号を生成することができ、Modulator 内で Pulse generator から発生した矩形波と Signal generator から発生したサイン波 (ラジオ周波数波) のそれぞれの信号を合成することで、高周波のパルス信号を生成する。次に、Attenuator でパルス信号の大きさを調節して Power Amp で増幅する。増幅された Pulse 信号は、Duplexer を通じて Probe へ通される。そして、Probe 内で発生した NMR 信号は Duplexer を通じて Pre Amp へ通される。Duplexer のこのような働きは、クロスダイオードの性質のために可能となる。Pre Amp によって増幅された NMR 信号は PSD(Phase Sensitive Detector) 内で Signal generator からの参照信号と混合され、両者の差分信号に変換される。これを位相敏感検波という。この際、参照信号は互いに 90 度位相が異なる 2 つの信号が生成される。これらの信号は Low pass filter に通されてノイズを除去し、Oscilloscope に取り込まれる。最後に、Oscilloscope 内のデータは Computer に転送され、Computer で解析を行う。パルス信号の制御に関しては Thamway 製のソフトウェアを用いた。本研究では Power Amp と Duplexer 間に Back to Back を 10 個ほどかませることでパルス信号印加直後に生じるリングングの影響を極力排除し、Spin-Echo の τ を短くすることで実験精度の向上を図っている。

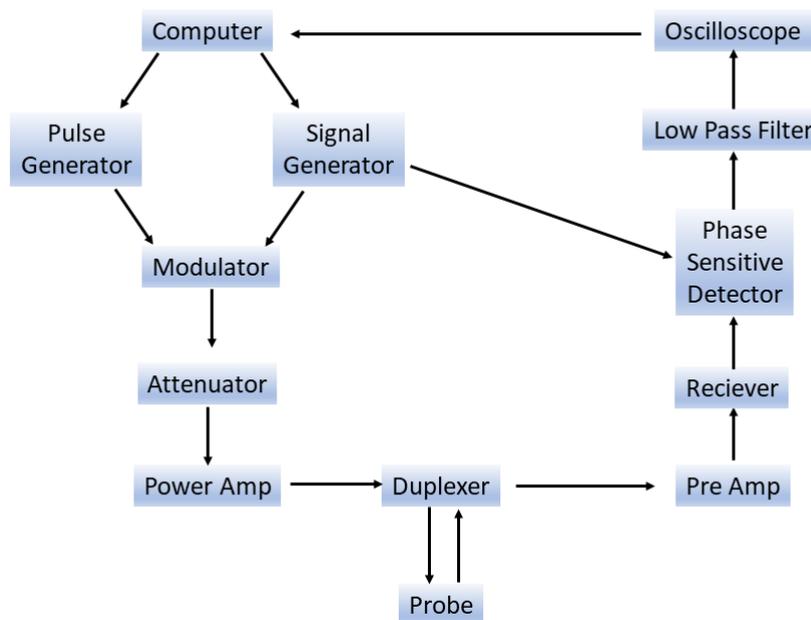


図 15: NMR 実験装置のブロックダイアグラム。

3 重い電子系超伝導体 UPt₃

3.1 研究背景

UPt₃ は、重い電子系超伝導研究の最初期の 1980 年代に CeCu₂Si₂[2] や UBe₁₃[20] とともに発見された超伝導体であり [21]、電子比熱係数 $\gamma_{el} \approx 420 \text{ mJ/mol K}^2$ の重い電子系超伝導体である [22]。比熱の温度依存性の研究から初期の報告では 500 mK と 450 mK において 2 段の超伝導転移が観測されており [23]、また、磁場を印加することでもう 1 つ超伝導相が現れることが比熱の磁場依存性の実験で観測され [24]、温度-磁場相図上において多重超伝導相が実現していることが判明している。現在では、様々な実験により図 18 に示すような詳細な多重超伝導相図が得られている [25]。その多重超伝導相図の振る舞いが図 19 に示すような ³He の超流動温度-圧力相図と類似していることから、³He の超流動と同じく、スピン三重項クーパ対が形成されているのではないかと期待されてきた [26]。実際、局所スピン磁化率に比例する NMR-Knight shift や μ SR、偏極中性子散乱の実験では、 T_c 以下において偶パリティスピン一重項超伝導に期待される振る舞いとは明らかに異なる実験結果が報告されており [27, 28, 29, 30, 31]、UPt₃ において奇パリティスピン三重項超伝導の存在を示す実験的証拠であるとして広く認められている。また $T_N = 5 \text{ K}$ 以下において 20 mK に向かって発達する反強磁性秩序が中性子弾性散乱によって確認されており [32, 33, 34]、多重超伝導の発現と関連していると考えられている。

結晶構造は、長年、図 16 に示すような格子定数 $a=5.712\text{\AA}$ と $c=4.864\text{\AA}$ の六方晶 (空間群: P6₃/mmc) だと考えられてきたが、実際は三方晶 (空間群: P $\bar{3}$ m1) であることが X 線の実験結果から指摘されている [35]。ただし、現在までのほとんどの理論による超伝導モデルは六方晶の対称性である D_{6h} 群で行われているため [26, 36, 37]、本論文でも便宜上、六方晶の対称性で議論を進めていく。また本論文では、結晶軸の表記法を図 17 に示すような結晶の 6 回対称性を示しやすい 4 軸表記を採用している。通常 4 軸表記においては実軸を [1000]、[0100]、[0010]、[0001] と定義するが、過去に行われた dHvA の実験との対応を考え [38]、便宜上逆格子空間における [11 $\bar{2}$ 0]、[$\bar{1}$ 100]、[0001] をそれぞれ a 軸、 b 軸、 c 軸と呼称する。UPt₃ の六方晶・三方晶それぞれの局所対称性や Wycoff position を表 1 に示す。六方晶から三方晶へは、U サイトが c 方向に 0.07%、Pt サイトが a 方向に 0.05%、 c 方向に 0.2%それぞれずれていると報告されている (表 2)[35]。

3.1.1 重い電子系

UPt₃ は電子比熱係数 $\gamma_{el} = 420 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ の重い電子系物質である [22]。この値は 3d 電子系通常非磁性金属の $\gamma_{el} \sim 1 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ に対して数百倍の大きさである。この γ_{el} は、電子の有効質量 m^* と

$$\gamma_{el} = \frac{k_B^2}{3\hbar^2} m^* k_F \quad (43)$$

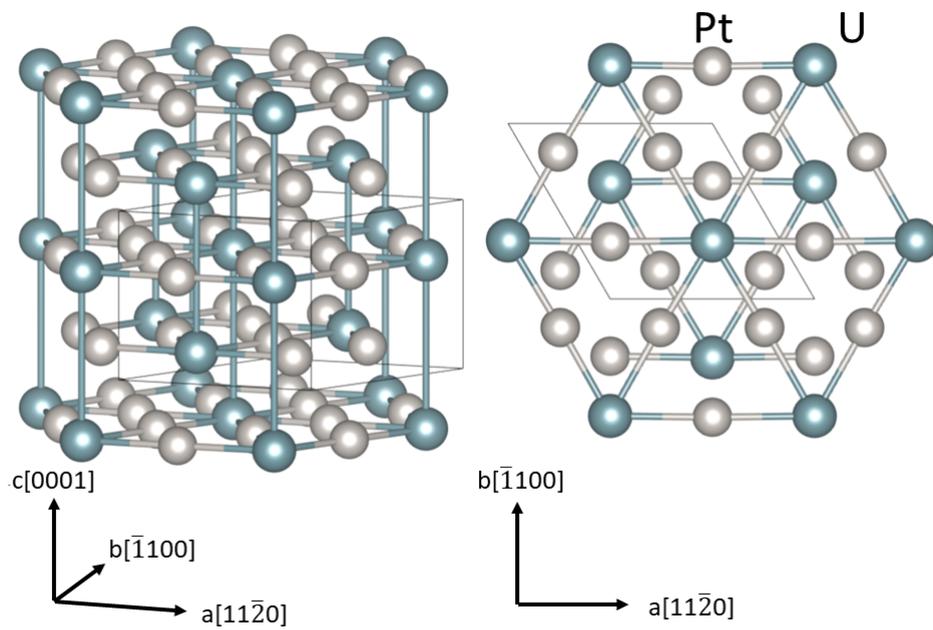


図 16: UPt_3 の結晶構造。

表 1: 六方晶 (空間群: $P6_3/mmc$) と三方晶 ($P\bar{3}m1$) における U と Pt サイトの局所対称性と Wyckoff position

| | 原子 | 局所対称性 | Wyckoff position |
|--------------|----|-------------|------------------|
| $P6_3/mmc$ | U | $\bar{6}m2$ | $2c$ |
| | Pt | $mm2$ | $6h$ |
| $P\bar{3}m1$ | U | $.m.$ | $2d$ |
| | Pt | $mm.$ | $6i$ |

表 2: 六方晶 ($P6_3/mmc$) と三方晶 ($P\bar{3}m1$) の結晶学的パラメータ [35]

| 対称性 | x_{Pt} | z_{Pt} | z_{U} |
|--------------|-----------------|-----------------|----------------|
| $P6_3/mmc$ | 0.83695(3) | 1/4 | 1/4 |
| $P\bar{3}m1$ | 0.83692(2) | 0.25210(6) | 0.25069(10) |

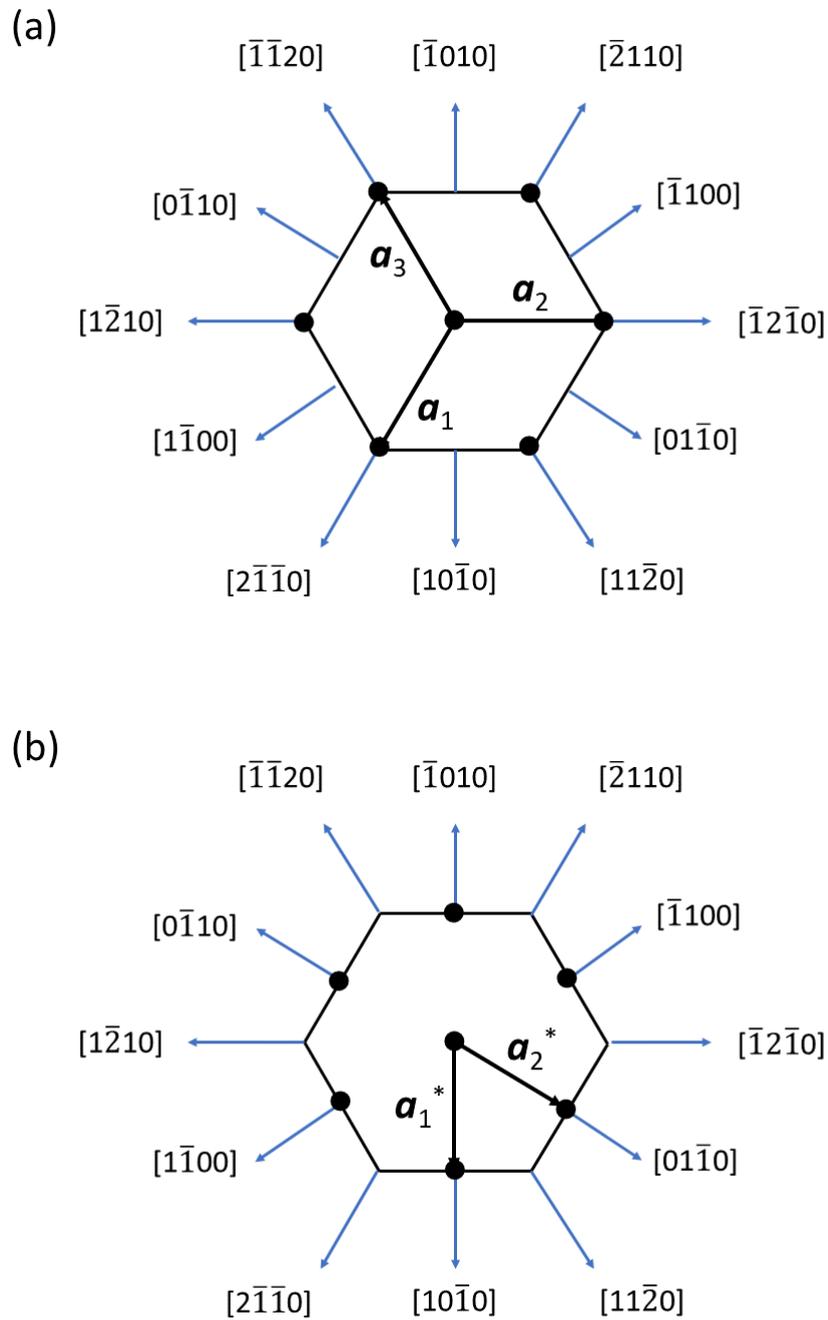


図 17: (a) 実空間と (b) 逆空間における 4 軸表記法による六方晶の軸の取り方。黒丸はそれぞれの格子点および逆格子点。

のように比例関係にあるため、UPt₃においては伝導電子の有効質量が大きい重い電子状態が実現しているといえる。この重い電子状態の起源は f 電子特有の原子核近傍に局在する軌道によるものだと考えられている。この原子位置に局在している f 電子間には巨大なクーロン斥力が生じる。この局在性の強い f 電子と伝導電子が混成することで、強いクーロン斥力を受けた伝導電子が運動するため、伝導電子の有効質量 m^* が $3d$ 電子系の非磁性金属の有効質量に対して、数百～数千倍の大きさとなる重い電子状態が低温で出現する。

この低温の重い電子状態においては、局在性の強い f 電子と遍歴性の強い伝導電子との間に働く c - f 混成効果を通じて、伝導電子スピンの局在 f 電子スピンを遮蔽する Kondo-Yosida 一重項状態を形成している。UPt₃ のような結晶中では、 f 電子を持つ U イオンが周期的に配列しているため、Kondo-Yosida 一重項が各原子位置で成り立ち、 c - f 混成を通じた波動関数の重なりから、局在 f 電子は遍歴性を獲得し、重い準粒子が生成される。(ここでは f^1 状態を考えている。) この重い準粒子による重いフェルミ液体状態では、電気抵抗率は

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\text{el}} + \rho_{\text{ph}} \quad (44)$$

$$= \rho_0 + AT^2 + BT^5 \quad (45)$$

であらわされる [7]。ここで ρ_0 は残留抵抗率、 T^2 の項はフェルミ面近傍の準粒子同士の散乱による項で、比例係数 A は化合物によってさまざまな値をとるが、有効質量と $A \propto (m^*)^2$ の関係を持つ。 T^5 の項は格子振動による散乱の項で、 B は電子-格子相互作用に関する比例定数である。

同様に電子系の比熱は

$$C(T) = C_{\text{el}} + C_{\text{ph}} \quad (46)$$

$$= \gamma T + \beta T^3 \quad (47)$$

とあらわされる。 T の項は電子比熱であり、 γ は電子比熱係数で、

$$\gamma \approx \frac{2\pi^2 N_A k_B^2}{3} \rho^f(\epsilon_F) \tilde{\gamma} \quad (48)$$

とあらわされる。ここで N_A はアボガドロ数、 $\rho^f(\epsilon_F)$ は多体効果を無視した 1 スピン当たりのフェルミ面の電子状態密度、 $\tilde{\gamma}$ は質量増大因子である。 T^3 の項は格子比熱で、 β はその比例係数である。

この時 $\rho^f(\epsilon_F) \propto m$ であり、 $\rho^f(\epsilon_F) \tilde{\gamma} \propto m^*$ であることから、 γ と A はスケールされ、重い電子系化合物では Kadowaki-Woods の関係

$$\frac{A}{\gamma^2} \approx 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega \left(\frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{\text{mJ}} \right)^2 \quad (49)$$

を満たすことが知られている [39]。

準粒子磁化率は $\mu_{\text{eff}} = g_J J_{\text{eff}} \mu_B$ 、 $J_{\text{eff}} = J(J+1)$ を用いて

$$\chi^{\text{qp}} \sim \frac{2}{3} N_A \mu_{\text{eff}}^2 \rho^f(\epsilon_F) \tilde{\chi} \quad (50)$$

とあらわされる。ここで $\tilde{\chi}$ は磁気増大因子であり、 γ および Wilson 比 $R = \tilde{\chi}/\tilde{\gamma}$ を用いて

$$\chi^{\text{qp}} = \frac{\gamma\mu_{\text{eff}}^2}{\pi^2 k_{\text{B}}^2} R \quad (51)$$

とあらわされる [40]。

このように電気抵抗率の A 係数、電子比熱係数 γ 、準粒子磁化率 χ^{qp} はそれぞれ $A \propto (m^*)^2$ 、 $\gamma \propto m^*$ 、 $\chi^{\text{qp}} \propto m^* R$ であり、それぞれ有効質量分だけ増大される。

一方で、高温領域においては熱励起によって c - f 混成効果が弱まるため、 f 電子の磁気モーメントは局在描像に従う振る舞いを示す。特にスピン磁化率 χ_{spin} に関しては

$$\chi_{\text{spin}} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (52)$$

のようにキュリーワイス則に従う振る舞いを示す。ここで C はキュリー定数、 Θ はキュリー温度である。また、重い電子系においては、 f 電子軌道は閉殻 $5s^2 5p^6$ 軌道や、 $6s^2 6p^6$ 軌道の内側に遮蔽されているため、結晶場による影響は比較的小さくなり、結晶場分裂による影響は、Ce 系では数百 K、U 系では数千 K となる。このため、数十 K ~ 数百 K の温度領域においては、結晶場基底状態と励起状態間に働く Van Vleck 磁化率を考慮する必要がある。特に、100 K 以下の低温領域に結晶場の第 1 励起状態や第 2 励起状態が存在する場合、Van Vleck 磁化率は温度依存性を示し、スピン磁化率と区別がつかない。さらに重い電子系では、 c - f 混成効果によって f 電子が遍歴性を獲得するため、単純な結晶場による局在描像では磁化率や比熱の温度依存性が説明できないケースが多く、低温における物性の理解を難しくしている原因となっている。

このように重い電子系においては、温度によって電子系の局在・遍歴性が連続的に変化する。この局在・遍歴境界温度は、大雑把には近藤温度 T_{K} と呼ばれる。(厳密には遍歴性を表すコヒーレント温度は T^* と呼ばれ、 $T_{\text{K}} > T^*$ である。) T_{K} は重い電子系における c - f 混成効果の特性温度として定義されている。近藤温度の見積もりとしては、特に磁化率の高温のキュリーワイス則から外れる温度で見積もられている。また、NMR 縦緩和率 $1/T_1$ が $1/T_1 = \text{const.}$ から $1/T_1 T = \text{const.}$ へ向かい始める温度は T_{K} より低くなり、 T^* と呼ばれることが多い [41]。

3.1.2 重い電子系超伝導

重い電子系物質に現れる超伝導は異方的ギャップを有する第 II 種超伝導体である。これは超伝導の磁場侵入長 λ とコヒーレンス長 ξ を

$$\frac{1}{4\pi\lambda} = \frac{ne^2}{m^*} \quad (53)$$

$$\xi = \frac{\hbar v_{\text{F}}^*}{\pi\Delta} \quad (54)$$

$$= \frac{\hbar^2 k_{\text{F}}}{m^* \pi \Delta} \quad (55)$$

の関係式からそれぞれ見積もった際、 λ が準粒子の有効質量 m^* に比例、 ξ が逆比例するために、 $\lambda \gg \xi$ となるためである。ここで n は電子数密度、 v_F^* はフェルミ速度である。上記の関係から、重い電子系超伝導体においては λ が 10^4 \AA 程度で、 ξ は 10^2 \AA 程度であることが知られている。

また重い電子系物質においては、大きな局在モーメントを有する f 電子が格子を組んだ近藤格子系が形成されており、この格子を組んだ局在モーメントと伝導電子間に働く c - f 混成の影響によって隠れた秩序 [43, 44] や、強磁性秩序と共存する超伝導 [3, 45] など、様々な非従来型超伝導が出現することが報告されており、現在も精力的に研究されている。

3.2 先行研究

3.2.1 UPt₃の多重超伝導相

UPt₃における特異な超伝導現象を初めて観測したのは R. A. Fisher *et al.* による比熱の温度依存性の実験である。彼らは、500 mK と 450 mK において比熱に 2 段の飛びが見られることを報告 [21]、その後 B. Ellmann *et al.* による磁場中の比熱の実験からもう 1 つの超伝導相の存在が報告され [24]、現在では磁化率、超音波などの様々な実験によって、温度-磁場相図上における 3 つの超伝導相の存在が判明している (図 18)[25]。この多重超伝導相には、 $H \parallel c$ と $H \perp c$ で H_{c2} に異方性があり、 $H_{c2}^{\parallel c}$ は $H_{c2}^{\perp c}$ と比べて 2 割ほど抑制されており、これがパウリ常磁性効果による対破壊効果であるとの主張がされている [42]。しかしこのことに関しては未だ議論のさなかにある。

このような UPt₃ の温度-磁場相図上における多重超伝導相が、³He の温度-圧力相図上における多重超流動相 (図 19) と類似しているため、UPt₃ においては奇パリティスピン三重項超伝導対の実現が古くから期待されてきた [26]。

3.2.2 UPt₃の面内反強磁性

UPt₃における面内反強磁性の存在が初めて確認されたのは G. Aeppli *et al.* による中性子弾性散乱実験である [32]。彼らは $T_N = 5 \text{ K}$ 以下において、図 20 に示すような $\mu_{\text{eff}} = 0.02\mu_B$ 、 $\mathbf{Q} = (0.5, 0, 1)$ の ab 面内反強磁性が存在することを報告した。その後、圧力下の実験において反強磁性が消失する臨界圧力が比熱において報告された超伝導 A 相が消失する圧力と一致したことにより [33, 47]、この反強磁性は多重超伝導相と関連していると考えられてきた。一方で、この面内反強磁性は交流磁化率や NMR-Knight shift、 μSR -shift では観測されておらず [22, 27, 48]、MHz オーダーの反強磁性ゆらぎではないかと指摘されている。これに関しては T_N 近傍の ab 面内の微視的研究が不十分なこともあり、明確に揺らぎを観測した実験報告は未だ存在しない。

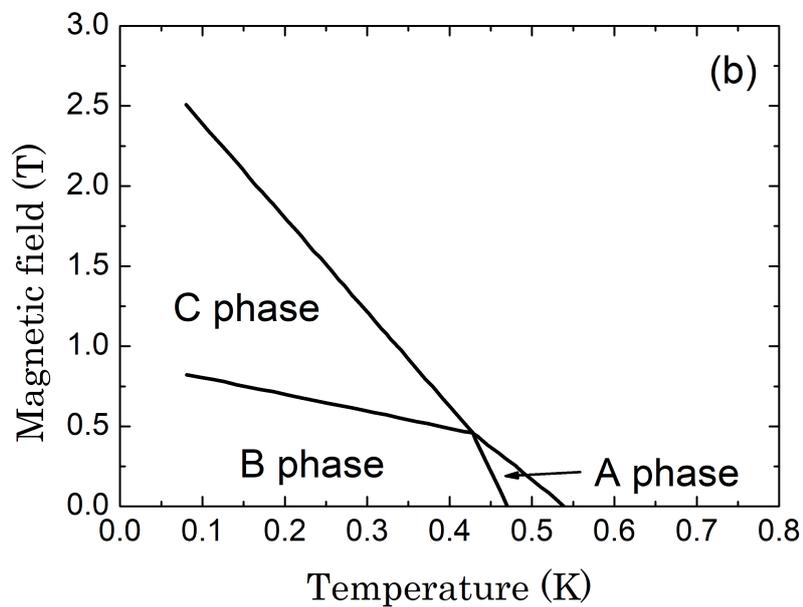
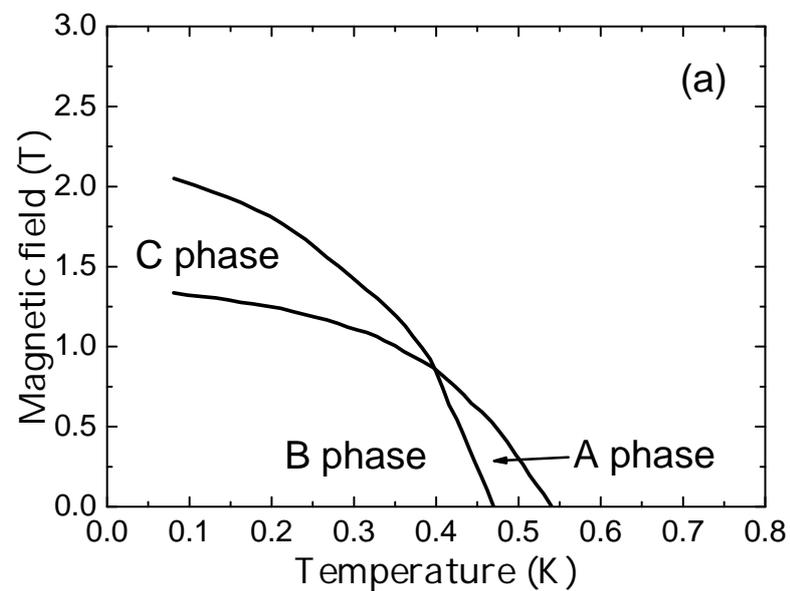


図 18: UPt_3 の $H \parallel c$ と $H \perp c$ における温度-磁場相図上の多重超伝導相図。

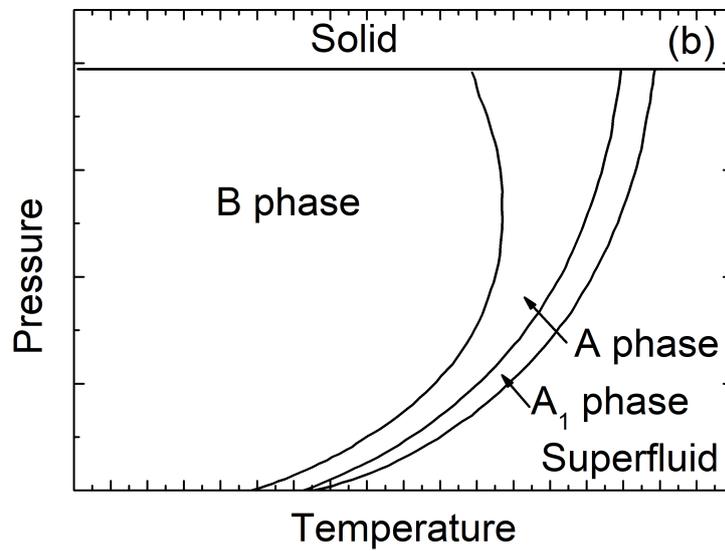
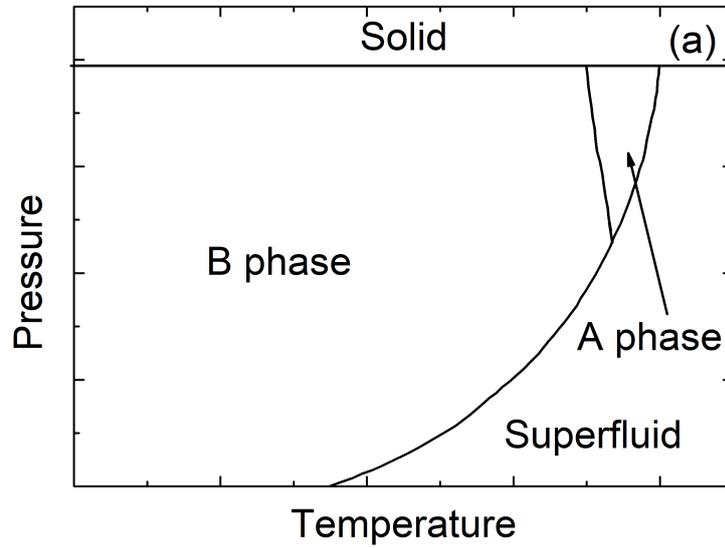


図 19: ^3He の $H = 0$ と $H \neq 0$ における温度-圧力相図上における多重超流動相図。[46]

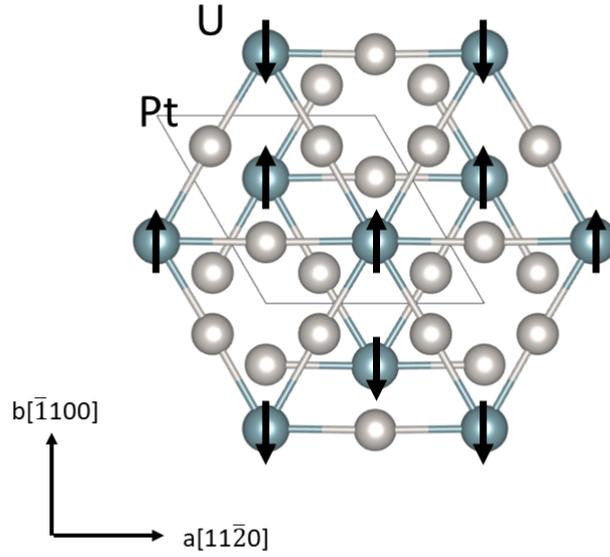


図 20: UPt_3 の c 軸方向から見た面内反強磁性の磁気構造。[34]

3.2.3 スピン三重項超伝導の実験的証拠

UPt_3 における奇パリティ・スピン三重項対の存在を決定づけたのは NMR や μSR 、偏極中性子散乱の実験結果である [27, 28, 29, 31, 30]。これらの実験は交流磁化率や SQUID とは異なり、マイスナー効果の影響をほとんど受けることなく結晶中の局所準粒子スピン磁化率 χ^{sp} を直接観測することが可能である。一般にスピン一重項超伝導体における χ^{sp} は磁場の方向によらず、 T_c 以下で

$$\chi^{\text{sp}} = 2\mu_{\text{B}}^2 \rho^*(\varepsilon_{\text{F}}) Y(T) \quad (56)$$

$$Y(T) = \frac{2}{\rho^*(\varepsilon_{\text{F}})} \int_0^{\infty} \rho_s^*(\varepsilon) \left(-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (57)$$

のように芳田関数 $Y(T)$ に比例する振る舞いを示す。ここで $\rho^*(\varepsilon_{\text{F}})$ は常伝導状態におけるフェルミ面の準粒子状態密度、 $\rho_s^*(\varepsilon)$ は超伝導状態における準粒子状態密度であり、

$$\rho_s^*(\varepsilon) = \frac{\rho^*(\varepsilon_{\text{F}})|\varepsilon|}{4\pi} \int \frac{d\Omega}{\sqrt{\varepsilon^2 - |\Delta(\mathbf{k}, T)|^2}} \quad (58)$$

の形で書ける。しかし UPt_3 では、 $H \parallel a$ において T_c をまたいでもスピン磁化率が減少しないという明らかにスピン一重項では説明がつかない振る舞いが観測され、また減少が確認された $H \parallel c$ においても芳田関数に従わない振る舞いが報告されている [27, 28, 29]。これらを受けて、現在は UPt_3 における奇パリティ・スピン三重項クーパ対形成はほぼ共通の見解とされている。

3.2.4 奇パリティ・スピン三重項超伝導の秩序変数

超伝導における秩序変数(エネルギーギャップ)は拡張 BCS 理論によると、1.1.4 で述べたように

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k}',\sigma} c_{-\mathbf{k}',\sigma'} \rangle \quad (59)$$

であらわされる。ここで $c_{\mathbf{k}',\sigma}$ 、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ はそれぞれ第 2 量子化表示における消滅演算子、粒子間の引力相互作用である。つまり秩序変数は 2 行 2 列の行列である。スピン一重項超伝導の場合この秩序変数は $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) = 0$ 、 $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) = -\Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k})$ を満たす。これを行列表示にすると

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = i\hat{\sigma}_y \psi(\mathbf{k}) \quad (60)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \psi(\mathbf{k}) \\ -\psi(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (61)$$

となり、超伝導秩序変数はスピン自由度を持たず、軌道自由度のみを有する。一方で、奇パリティの秩序変数 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ は偶パリティの場合とは異なり、 $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) = \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \Delta_0(\mathbf{k})$ に加え、 $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k})$ と $\Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k})$ の種類の秩序変数が存在しうる。これら 3 つの状態に応じて $|S_z = 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ 、 $|S_z = -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$ 、 $|S_z = 0\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ を基底とすると、 $S = 1$ の対状態の秩序変数 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ は、それらの線形結合で書け、

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) |\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) |\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0(\mathbf{k}) \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (62)$$

となる。この秩序変数の波数依存性に関しては、対の軌道角運動量に応じた球面調和関数 Y_{lm} ($m = l, l-1, \dots, -l$) で展開した形であらわすことができる。例えば、 $l = 1$ (p 波) の球面調和関数は

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\phi) \quad (63)$$

$$= \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \pm \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \right) \quad (64)$$

$$= \frac{\mp k_x - ik_y}{\sqrt{2}} \quad (65)$$

$$Y_{1,0} = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (66)$$

$$= k_z \quad (67)$$

である。ここで波数空間における基底ベクトル

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi, \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi, \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right) \quad (68)$$

を用いた。対のスピンもこの基底にあわせて $|z\rangle = |S_z = 0\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ ととると、 $|\uparrow\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\downarrow\rangle$ は k_x と k_y に対応して、 $|x\rangle = |S_x = 0\rangle = \frac{(-|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)}{\sqrt{2}}$ と $|y\rangle = |S_y = 0\rangle = \frac{i(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)}{\sqrt{2}}$ となり、秩序変

数 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ は

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) |\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) |\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0(\mathbf{k}) \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (69)$$

$$= \sqrt{2}(d_x(\mathbf{k}) |x\rangle + d_y(\mathbf{k}) |y\rangle + d_z(\mathbf{k}) |z\rangle) \quad (70)$$

とあらわされる。ここで、 $d_z(\mathbf{k}) = \Delta_0(\mathbf{k})$ 、 $d_x(\mathbf{k}) = (-\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) + \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}))/2$ 、 $d_y(\mathbf{k}) = (\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) + \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}))/2i$ のようにスピンの基底に合わせて d ベクトルを $\mathbf{d} = d_x\mathbf{x} + d_y\mathbf{y} + d_z\mathbf{z}$ と定義した。この d ベクトルを用いて秩序変数 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ をあらわすと、

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_{\uparrow\downarrow} \\ \Delta_{\downarrow\uparrow} & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = i(\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})\hat{\sigma}_y = \mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}} \quad (71)$$

となる。ここで $\hat{\boldsymbol{\tau}}$ は 2×2 の行列のスピン関数で、 $\hat{\boldsymbol{\tau}} = i\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\sigma}_y$ である。また、 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ はパウリのスピン行列である。よって、奇パリティ・スピン三重項超伝導体の $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ の決定には、この d ベクトルを決定することが不可欠である。この d ベクトルの波数依存性 $d(\mathbf{k})$ と向き \mathbf{d} はそれぞれ d ベクトルの軌道成分とスピン成分と呼ばれる。また、超伝導エネルギーギャップは秩序変数 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ とその転置 $\hat{\Delta}^\dagger(\mathbf{k})$ の積 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})\hat{\Delta}^\dagger(\mathbf{k})$ で求められる。

上記の $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ の表式は最もシンプルな場合である。一般には、結晶の対称性を反映し、点群の対称性による制約を受ける。点群の既約表現の次元を l ($l = 1, 2, 3$) とすると、群論におけるマリケン表示において $l = 1$ の1次元規約表現は A または B と書け、 $l = 2$ の2次元規約表現は E 、 $l = 3$ の3次元規約表現は T と書ける。UPt₃ は六方晶 (三方晶) なので、1次元または2次元表現となる。前述の $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ の議論は $l = 1$ であるため、1次元表現となる。一般に、 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ は既約表現の次元まで考慮しなければならないため、

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^l \eta_i \mathbf{d}_i(\mathbf{k}) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (l = 1, 2, 3) \quad (72)$$

の形で秩序変数を書くことができる。そのため d ベクトルもまた

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^l \eta_i \mathbf{d}_i(\mathbf{k}) \quad (73)$$

のように複数成分を考えなければならない。ここで η_i は対称変換の元で、秩序変数の変換特性を特徴づける複素パラメータである。

3.3 d ベクトルの軌道成分 $d(\mathbf{k})$

d ベクトルの軌道成分 $d(\mathbf{k})$ に関しては、 $|\hat{\Delta}(\mathbf{k})| = |\mathbf{d}(\mathbf{k})|$ の関係から、異方的ノードを持つスピン一重項超伝導と同様に、熱力学的な物理量で超伝導ギャップ構造を決定することから求めること

ができる。各多重超伝導相における d ベクトルの軌道成分を決定する実験結果としては、比熱の磁場角度依存性 (C 相)[49, 50]、熱伝導率の磁場角度依存性 (B 相、C 相)[51]、Kerr 効果 (B 相)[52] が挙げられる。UPt₃ における各実験の先行研究を以下で紹介する。

3.3.1 比熱

比熱には伝導電子の寄与 C_{el} 、格子の寄与 C_{ph} 、局在スピンの寄与 C_{mag} 、核スピンの寄与 C_{nuc} が含まれる。これらの内、 C_{el} と C_{ph} 、 C_{nuc} はそれぞれ $T \ll \Theta_D$ の低温において

$$C_{\text{el}} = \frac{2\pi^2}{3} \rho^*(\varepsilon_F) k_B^2 T \quad (74)$$

$$= \gamma_{\text{el}} T \quad (75)$$

$$C_{\text{ph}} = \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (76)$$

$$= \beta T^3 \quad (77)$$

$$C_{\text{nuc}} = \frac{\hbar^2 \gamma_n^2 I(I+1) H_{\text{in}}^2}{3k_B T^2} \quad (78)$$

$$= \frac{A}{T^2} \quad (79)$$

の温度依存性を持つ。ここで Θ_D はデバイ温度、 $\rho^*(\varepsilon_F)$ はフェルミ面の準粒子状態密度、 γ_{el} は電子比熱係数、 β は格子比熱係数、 γ_n は核磁気回転比、 I は核スピン、 H_{in} は内部磁場、 A は核比熱係数である。 C_{mag} に関しては基底状態の違いによって温度依存性は様々だが、重い電子系においては C_{el} と同様 T^2 の温度依存性を持つとされている。

一般に超伝導ギャップ構造は C_{el} の温度依存性から推測する。 $T \ll T_c$ においては、比熱は

$$C = \frac{2}{T} \int_0^\infty d\varepsilon \rho_s^*(\varepsilon) \varepsilon^2 \left(-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) \quad (80)$$

と書ける。ここで $\rho_s^*(\varepsilon)$ は超伝導状態の準粒子状態密度、 $f(\varepsilon)$ はフェルミ分布関数である。図 4 に示した各ギャップ構造における $\rho_s^*(\varepsilon)$ はそれぞれ

$$\rho_s^*(\varepsilon) = \rho^*(\varepsilon_F) \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta_0^2}} \quad (\text{フルギャップ}) \quad (81)$$

$$\rho_s^*(\varepsilon) = \rho^*(\varepsilon_F) \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\Delta_0} \ln \left| \frac{\varepsilon + \Delta_0}{\varepsilon - \Delta_0} \right| \quad (\text{アキシヤル型}) \quad (82)$$

$$\rho_s^*(\varepsilon) = \rho^*(\varepsilon_F) \frac{\varepsilon}{\Delta_0} \arcsin \frac{\Delta_0}{\varepsilon} \quad (\text{ポーラー型}) \quad (83)$$

となる。それぞれから比熱を計算すると、温度依存性は図 5 に示すように $T^{-3/2}e^{-\Delta_0/k_B T}$ (フルギャップ型)、 T^3 (アキシャル型)、 T^2 (ポーラー型) となる。

S. Kittaka *et al.* によって報告された UPt₃ の比熱は、 C_{nuc} を除いているにもかかわらず低温に向かって発達する振る舞いが観測されている [49]。これに関しては、中性子弾性散乱において 20 mK に向かって発達していると報告されている面内反強磁性と対応しているのではないかと指摘している [34]。この C_{mag} の寄与は C_{el} から分離できないため、UPt₃ においては温度依存性から秩序変数の軌道成分 $d(\mathbf{k})$ を議論することは不可能であり、そのため比熱の磁場依存性や磁場角度依存性から $d(\mathbf{k})$ の議論が行われている。

磁場中の超伝導体においては磁束の侵入によって磁束量子周りに渦糸状態が出現する。この渦糸内部の準粒子にはドップラーシフト $\delta E_{\mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s$ が働き、フェルミ速度 \mathbf{v}_F が常伝導状態の準粒子とは異なる値 \mathbf{v}_s を示す。このドップラーシフトによってフェルミ面のエネルギーギャップは図 21 のように高エネルギー側にシフトする。フルギャップの場合は図 21(a) のようにドップラーシフトの影響はほぼなく、磁束コアにおける準粒子状態密度 $\rho_s^*(\epsilon_F)$ のみを考慮すればよい。磁束の本数は磁場に比例するため、比熱もまた $C(H)/T \propto \rho_s^*(\epsilon_F) \propto H$ の磁場依存性を持つ。一方、超伝導ギャップがノードを持つような場合は図 21(b) に示すようにフェルミ面にドップラーシフトによる残留状態密度 $\rho_{\text{res}}^*(\epsilon_F)$ が出現する。この影響はギャップ構造の異方性のため、磁場印加方向によって磁場依存性が異なる。特に面内ラインノードの場合は $H \parallel c$ に磁場を印加した際、 $0 < B/H_{c2} < 0.25$ の磁束コアの準粒子状態密度 $\rho_s^*(\epsilon_F)$ の影響が小さい領域において $\rho_{\text{res}}^*(\epsilon_F) \propto \sqrt{H}$ の磁場依存性を示す特徴を持つ [53]。

S. Kittaka *et al.* は超伝導 C 相において比熱の面直 (θ)、面間 (ϕ) 方向の磁場依存性および磁場角度依存性を測定しており、それによると、 $\theta = 0(H \parallel c)$ においてラインノードの存在を示すような \sqrt{H} の磁場依存性を報告するとともに、 H_{c2} の ϕ 依存性は存在しないと報告している [50]。

3.3.2 熱伝導率

物質に温度勾配 ∇T を与えた際に生じる熱流 $d\mathbf{Q}/dt$ は熱伝導率 $\hat{\kappa}$ を通じて

$$\frac{dQ_i}{dt} = \kappa_{ij} \frac{dT}{dj} \quad (84)$$

の関係を持つ。ここで $i, j = x, y, z$ である。一般的な非磁性金属において熱伝導率は等方的であり、Wiedemann-Franz(WF) 則 $\kappa(T)/T = L_0/\rho(T)$ に従う。ここで L_0 はローレンツ数、 $\rho(T)$ は電気抵抗率である。よって $T \ll \Theta_D$ の低温においては $\kappa(T) \propto T^{-1}$ の温度依存性を示す。超伝導状態においてはクーパー対を組んだ電子は熱伝導に寄与しないため、 T_c 以下では上記の WF 則は成立しない。この超伝導状態においては熱励起によって生じる残留状態密度 $\rho_{\text{res}}^*(\epsilon_F)$ のみが熱伝導に寄与するため、この $\rho_{\text{res}}^*(\epsilon_F)$ の磁場依存性や磁場角度依存性が超伝導軌道状態 $d(\mathbf{k})$ の異方性を反映している。この時、 $H_{c1} < H < H_{c2}$ の混合状態においては低温・低磁場においては前節の比熱と同様にドップラーシフトによる残留状態密度 $\rho_{\text{res}}^*(\epsilon_F)$ が熱伝導率影響してくる一方、磁束コアの準粒子に関しては熱伝導に寄与しないため、 $\kappa(H)/T$ は比熱と異なる磁場依存性を示す。

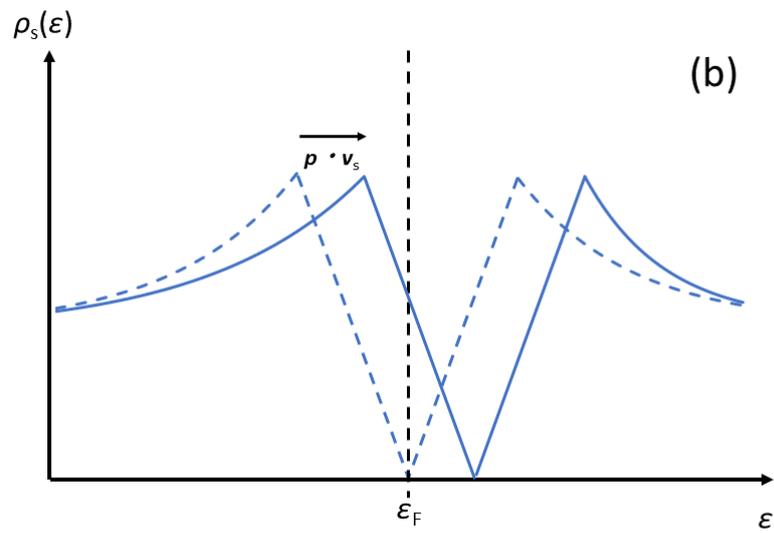
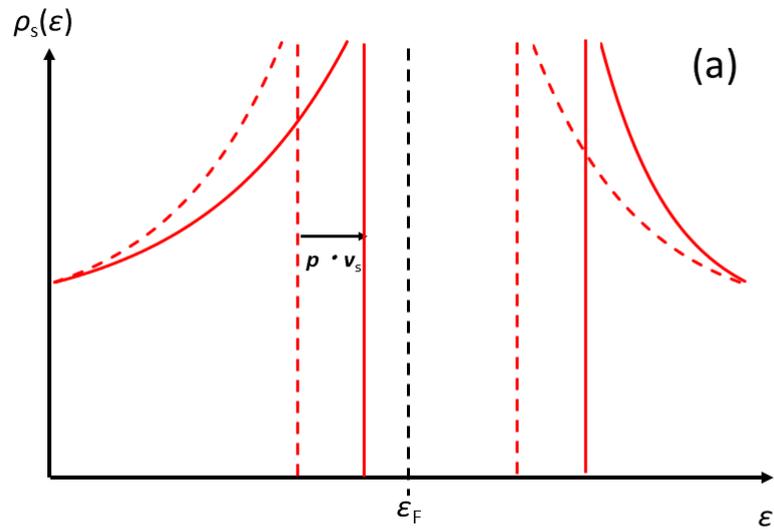


図 21: ドップラー効果によるフェルミ面のずれの模式図。(a) はフルギャップ、青 (b) ラインノードの超伝導ギャップが開いた場合の $\rho_s(\epsilon)$ 。

K. Izawa *et al.* は、まず超伝導 B 相内の広い領域において、 $\kappa_{xx}/T \propto \sqrt{H}$ の磁場依存性を示すこと、および κ_{zz}/κ_n が ϕ 方向に変化を示さない一方で θ 方向に $\theta \sim 35^\circ, 150^\circ$ に極小値を持つ 4 回対称性が見られることから、UPt₃ の超伝導 B 相においては $\theta \sim 30^\circ$ および $\sim 150^\circ$ の位置に面内ラインノードが 2 本存在することを指摘し、また $T = 0, H = 0$ の $\kappa(0, 0)/T$ の値から、UPt₃ の超伝導 B 相においては、通常の $\rho_s^*(\varepsilon) \propto \varepsilon^2$ のポイントノードとは異なる、 $\rho_s^*(\varepsilon) \propto \varepsilon$ のポイントノードの存在を指摘した。さらに超伝導 C 相においては κ_{zz}/κ_n と H_{c2} が $\phi = 0^\circ$ に極小値を持つ 2 回対称性を有することから超伝導 C 相のギャップ構造は面内に 2 回対称性を有することを指摘した。

3.3.3 極 Kerr 効果

極 Kerr 効果とは直線偏光を物質に入射した際、その反射光が楕円偏光し、その楕円が入射光の偏光方向に対して回転する現象である。この回転角を Kerr 回転角 θ_K といい、z 方向から直線偏光を照射した場合 θ_K は、

$$\theta_K = \text{Im} \frac{N_+ - N_-}{N_+ N_- - 1} \quad (85)$$

$$= \frac{4\pi}{\omega d} \frac{\sigma''_{xy}(\omega)}{N(N^2 - 1)} \quad (86)$$

であらわされる。ここで、 N_\pm は右偏光と左偏光の複素屈折率、 N は平均複素屈折率、 ω は入射光の周波数、 d は微視的長さスケール、 $\sigma''_{xy}(\omega)$ は xy 面内の電気伝導度 $\hat{\sigma}$ の非対角成分の虚数部分である。超伝導状態における σ_{xy} の起源は超伝導クーパー対が生み出す Hall 電流である。そのため σ_{xy} は超伝導ギャップ関数 $\hat{\Delta}^2$ に比例する形であらわされる [54]。

E. R. Schemm *et al.* によると、UPt₃ においては超伝導状態の Kerr 回転角 θ_K^{SC} と常伝導状態の Kerr 回転角 θ_K^{N} の差 $\Delta\theta_K$ が超伝導 B 相への転移温度 T_c^- 以下において増大が見られ、これは超伝導 B 相における d ベクトルがカイラル的に結合していることを示唆しており、 $\mathbf{d}(\mathbf{k}) \propto \eta_1 \mathbf{d}_1(\mathbf{k}) \pm i\eta_2 \mathbf{d}_2(\mathbf{k})$ の状態が実現していると報告している [52]。

3.4 d ベクトルのスピン成分 d

d ベクトルのスピン成分 \mathbf{d} は NMR-Knight shift や偏極中性子回折、 μSR 、ジョセフソン接合といった実験手法を用いることで決定することが可能である。以下では特に \mathbf{d} の決定に大きな役割を果たしている NMR[27, 28, 29] とジョセフソン効果 [55] の実験結果を紹介する。

3.4.1 NMR

スピン三重項超伝導における NMR-Knight shift の原理に関しては後の 3.8.7 で説明するとし、ここでは先行研究の結果だけ述べる。H. Tou *et al.* は単結晶試料を用いた ^{195}Pt -NMR Knight shift

の温度・磁場依存性から、 UPt_3 の多重超伝導相における \mathbf{d} の状態が図 22 のようになっていることを報告している [28]。注目すべきは $H\parallel c$ と $H\parallel b$ において \mathbf{d} が外部磁場の影響を受けて $\mathbf{d}\parallel\mathbf{H}$ から $\mathbf{d}\perp\mathbf{H}$ へ回転するような振る舞いが報告されている点と、 $H\parallel c$ における B 相と C 相の境界が熱力学的実験結果から得られた相図とは大きく異なる点であり、軌道成分 $d(\mathbf{k})$ とスピン成分 \mathbf{d} がそれぞれ独立しているような振る舞いが報告されている。このことから、H. Tou *et al.* は、後で述べる、クーパー対の感じるスピン軌道相互作用 (SOI) が弱いことを指摘している [28]。

また $H\parallel c$ の 20 kOe における Knight shift の T_c 以下の減少幅が $\mathbf{d}\parallel c$ の時に期待される値の 1/50 程度であることを指摘し、このことから外部磁場によって d ベクトルが $\mathbf{d}\perp c$ に回転している弱い SOI 状態が実現している可能性が高いことを指摘している [29]。

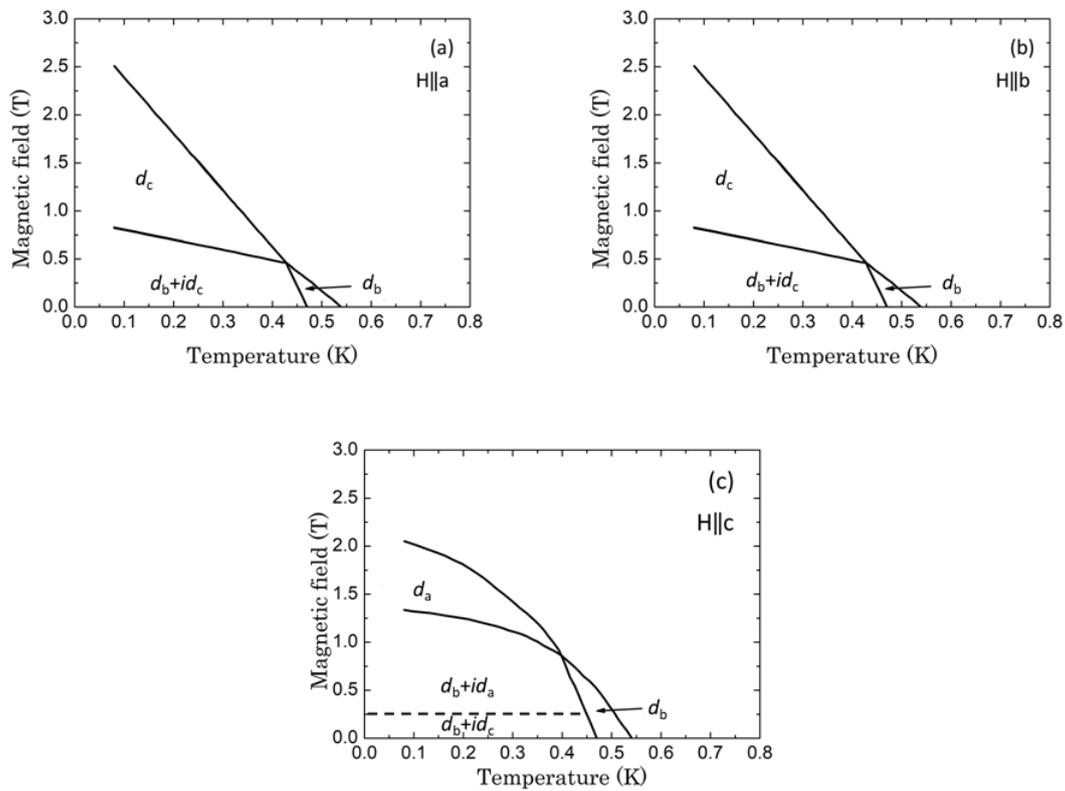


図 22: UPt_3 の NMR-Knight shift から得られた (a) $H\parallel a$ 、(b) $H\parallel b$ 、(c) $H\parallel c$ における \mathbf{d} の振る舞い [28]。

3.4.2 Josephson 効果

UPt_3 は奇パリティスピン三重項超伝導体であるため超伝導秩序変数にスピン自由度が存在する。そのため通常のスピン一重項超伝導同士の Josephson 接合の場合とは振る舞いが異なる [56]。ス

ピン三重項超伝導における Josephson 電流は d ベクトルを用いて

$$I = \frac{-2e}{\hbar} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \frac{T(\mathbf{k}, \mathbf{l})T'(-\mathbf{k}, -\mathbf{l})(\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{n}}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{l})}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{l}}(E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{l}})} \quad (87)$$

とあらわされる [56]。ここで $E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{l}}$ はスピン三重項超伝導体とスピン一重項超伝導体における準粒子のエネルギー、 $T(\mathbf{k}, \mathbf{l}), T'(-\mathbf{k}, -\mathbf{l})$ はスピン-軌道相互作用によるスピン対角行列とトンネリング行列、 $\hat{\mathbf{n}}$ は単位ベクトル、 $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k_{\text{F}}$ である。

J. Gouchi *et al.* によると UPt₃ の超伝導 B 相における Josephson 臨界電流 I_c には $I_c(I\parallel c) > I_c(I\parallel a, b)$ の異方性が存在し、この振る舞いは少なくとも B 相では $\mathbf{d}\parallel a, b$ の成分が存在しないと説明できないと指摘している [55]。

3.5 超伝導の理論研究

物性物理の理論研究においては図 23 に示すような階層が存在する [57]。現段階において UPt₃ の超伝導相内部の理論としては長らく GL 理論および群論を用いた現象論的理論が主流であった。しかし近年アクチノイドのような相対論効果を見逃すことができない系に対しても j - j 結合描像を用いた理論計算が行われ始めており、第一原理的にギャップ構造を計算した研究が報告されている。以下ではそれら理論の先行研究を紹介する。

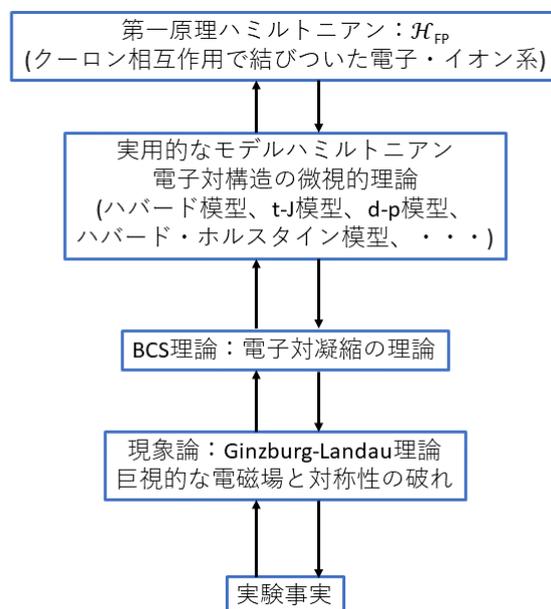


図 23: 超伝導理論の階層性。[57]

3.5.1 Ginzburg-Landau 理論を用いた多重超伝導相の理論

異方的ギャップを持つ超伝導においては Ginzburg-Landau 理論 (GL 理論) を用いた現象論的解析が一般に広く用いられている。UPt₃ の多重超伝導相に対して最初にこの計算を行ったのは K. Machida *et al.* と J. A. Sauls である [26, 36]。以下にて軽く紹介する。

彼らはゼロ磁場における 2 段の T_c を説明するにあたって、ゼロ磁場における GL 自由エネルギー

$$f = \alpha_0(T - T_c)|\psi|^2 + \beta|\psi|^4 + \dots \quad (88)$$

に対して低温低磁場において縮退した 2 次元表現の d ベクトル $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (d_x(\mathbf{k}), d_y(\mathbf{k}))$ と面内の六回対称性を破る磁気秩序 (symmetry breaking field, SBF) \mathbf{M} を

$$f = \alpha_0(T - T_{c0})(|d_x|^2 + |d_y|^2) + \frac{1}{2}\beta_1(|d_x|^2 + |d_y|^2)^2 \quad (89)$$

$$+ \frac{1}{2}\beta_2(|d_x|^2 - |d_y|^2)^2 - \gamma|\mathbf{M}|^2(|d_x|^2 - |d_y|^2) \quad (90)$$

の形で導入した。この式を

$$f = \alpha_0\left(T - T_{c0} - \frac{\gamma|\mathbf{M}|^2}{\alpha_0}\right)|d_x|^2 + \alpha_0\left(T - T_{c0} + \frac{\gamma|\mathbf{M}|^2}{\alpha_0}\right)|d_y|^2 \quad (91)$$

$$+ \frac{1}{2}\beta_1(|d_x|^2 + |d_y|^2)^2 + \frac{1}{2}\beta_2(|d_x|^2 - |d_y|^2)^2 \quad (92)$$

と書き直すことで 2 つの超伝導転移温度

$$T_c^\pm = T_{c0} \pm \frac{\gamma|\mathbf{M}|^2}{\alpha_0} \quad (93)$$

を導出した。また有限磁場中における GL 自由エネルギーに先ほどの $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ と \mathbf{M} を導入した

$$f = K_1(|D_x d_x|^2 + |D_x d_y|^2) + K_2(|D_x d_y|^2 + |D_y d_y|^2) \quad (94)$$

$$+ K_3 \{(D_x d_x) \cdot (D_y d_y)^* + \text{c.c.}\} + K_4 \{(D_y d_x) \cdot (D_x d_y)^* + \text{c.c.}\} \quad (95)$$

$$+ K_5(|D_z d_x|^2 + |D_z d_y|^2) + \alpha(|d_x|^2 + |d_y|^2) - \gamma|\mathbf{M}|^2(|d_x|^2 - |d_y|^2) \quad (96)$$

を計算することで 2 種類の上部臨界磁場を

$$H_{c2}^\pm = \frac{\phi_0 - \alpha^\pm}{2\pi \mathcal{K}} \quad (97)$$

$$\alpha_\pm = \alpha_0\left(T_{c0} \pm \frac{\gamma|\mathbf{M}|^2}{\alpha_0}\right) \quad (98)$$

の形で導くことに成功した。ここの分母の \mathcal{K} は仮定する $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ の形状や磁場の向きによって異なる。K. Machida *et al.* と J. A. Sauls が提唱した具体的な超伝導モデルに関しては後ほど紹介する。ここで仮定した SBF の候補の一つとしては 3.2.2 で紹介した $T_N = 5 \text{ K}$ 以下で報告されている面内反強磁性の存在が挙げられている。

3.5.2 超伝導秩序変数の既約表現による分類

非従来型超伝導の秩序変数の分類には点群の既約表現を用いた手法が一般的に用いられている。奇パリティスピン三重項超伝導における点群の既約表現の分類は G. E. Volovik と L. P. Gor'kov が Anderson の議論の下で行ったものを、E. I. Blount や M. Sigrist と K. Ueda が p 波と d 波としてまとめている [58, 59, 60]。また、 $U\text{Pt}_3$ については Y. Tsutsumi *et al.* が f 波まで拡張したものをまとめている [61]。表 3 に D_{6h} 群において可能な超伝導軌道状態 $d(\mathbf{k})$ を示す。偶パリティスピン一重項超伝導の場合は比熱や熱伝導率といった熱力学的物理量の磁場角度依存性の実験結果を再現するような $\psi(\mathbf{k})$ を用いればよい。しかし、奇パリティスピン三重項超伝導の秩序変数の場合は、軌道成分 $d(\mathbf{k})$ とスピン成分 \mathbf{d} のそれぞれに関して基底を独立に扱わなければならない場合がある。そこで大きく影響してくるのが後述するクーパー対が感じるスピン軌道相互作用 (SOI) の大きさである。

表 3: D_{6h} 群において可能な $d(\mathbf{k})$

| 既約表現 | $d(\mathbf{k})$ |
|----------|--|
| A_{2u} | $2k_z^3 - 3(k_x^2 + k_y^2)k_z$ |
| B_{1u} | $k_x^3 - 3k_y^2k_x$ |
| B_{2u} | $3k_yk_x^2 - k_y^3$ |
| E_{1u} | $(5k_z^2 - 1)k_x$ $(5k_z^2 - 1)k_y$ |
| E_{2u} | $2k_zk_xk_y$ $-k_z(k_x^2 - k_y^2)$ |

3.5.3 クーパー対に働くスピン-軌道相互作用 (SOI)

秩序変数の決定において重要になってくるのがクーパー対が感じるスピン-軌道相互作用 (SOI) の強さである。超流動 ^3He のような液体においては、そもそも軌道と呼べるものが存在しないため、SOI はほとんどゼロである。したがって、 d ベクトルは常に磁場に対して垂直に向くようになる。唯一磁場以外で d ベクトルの向きを確定するのは、クーパー対を作る電子の双極子相互作用である [62]。一方で、結晶中において生じる超伝導では SOI の大きさは自明ではない。SOI が強い場合は軌道成分 $d(\mathbf{k})$ とスピン成分 \mathbf{d} の間には SOI を通じた強い相関があるため、 $d(\mathbf{k})$ を実験的に決定すれば \mathbf{d} の向きが一義的に決まる。一方で、弱い SOI の場合は $d(\mathbf{k})$ と \mathbf{d} の間に相関関係がないため、それぞれを個別に実験から求める必要がある。P. W. Anderson は f 電子系がもともと持つ大きな原子内 LS 結合があるため、これがクーパー対の多体問題における強い SOI を導き、重い電子系超伝導の形成に重要であると考えた。つまり、クーパー対が感じる SOI は大きな

値を示すと考えた [63]。J. A. Sauls *et al.* はこのクーパー対が感じる強い SOI を通じて \mathbf{d} が結晶の c 軸方向に固定されている「強い SOI」の仮定の下で UPt₃ における多重超伝導相の説明を試みた [36]。一方で K. Miyake は多体問題であるクーパー対が感じる SOI が、

$$|V_{\text{SOI}}| \sim \frac{m}{m^*} \frac{h^2 \Lambda}{2m^2 c^2 a^2} \quad (99)$$

$$\sim m/m^* \times 3 \times 10^{-5} \quad (100)$$

のように書けることを示し、クーパー対の SOI がそれほど大きな値とならないことを指摘している [62]。ここで、 Λ は重い準粒子のバンド幅、 c は光速、 a は格子定数である。K. Machida *et al.* はこの「弱い SOI」の仮定の下で、 d ベクトルが結晶軸に固定されず、磁場印加によって $\mathbf{d} \perp H$ に回転する超伝導モデルを提唱している [26]。この問題に関しては未だに決着しておらず、UPt₃に残された課題の 1 つである。

3.5.4 E_{2u} -chiral 軌道モデル

C. H. Choi と J. A. Sauls は UPt₃ の熱力学的超伝導相図に見られる H_{c2} 異方性に対して磁束の侵入によるパウリ常磁性対破壊効果を磁化率の比から計算し、その結果が実験結果の $H_{c2}(0)$ の比と一致しないことから、パウリ常磁性対破壊効果が $H \parallel c$ においてのみ生じていることを指摘した [42]。J. A. Sauls はその振る舞いを説明するにあたって、強い SOI の下で d ベクトルのスピン成分が結晶の c 軸方向に固定されていると考えた [36]。また図 18 の温度磁場相図上において $H \parallel c$ と $H \perp c$ の両方に見られる 4 重臨界点に着目し、外部磁場の向きによらず 4 重臨界点が出現するのは D_{6h} の中でも E_{2u} 表現のみであることを示し、UPt₃ における d ベクトルを

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \eta_1 \mathbf{d}_1(\mathbf{k}) + i\eta_2 \mathbf{d}_2(\mathbf{k}) \quad (101)$$

$$\mathbf{d}_1(\mathbf{k}) = \hat{k}_c (\hat{k}_a^2 - \hat{k}_b^2) \hat{z} \quad (102)$$

$$\mathbf{d}_2(\mathbf{k}) = \hat{k}_a \hat{k}_b \hat{k}_c \hat{z} \quad (103)$$

とする E_{2u} -chiral 軌道モデルを提唱した。 E_{2u} -chiral モデルの波数空間における軌道状態を図 24 に示す。強い SOI を仮定した E_{2u} -chiral モデルにおいては d ベクトルのスピン成分 \mathbf{d} は常に軌道成分の量子化主軸方向を向いており、軌道成分の縮退を用いて多重超伝導相を説明するモデルとなっている。このモデルは上記の実験結果以外にも比熱の磁場角度依存性、Kerr 回転角の温度依存性をよく説明している一方で、熱伝導率の磁場角度依存性や NMR-Knight shift の磁場角度依存性、Josephson 効果の電流角度依存性は再現できない。

また、 E_{2u} -chiral モデルでは、 \mathbf{d} が z 成分のみとなっており、クーパー対のスピンは ab 面内に向いている。この時 $H \parallel c$ に磁場を印加すると、 ab 面内を向くクーパー対は $|S_z = 0\rangle$ のため、スピン一重項とみなせる。よってスピン一重項の場合と同様にパウリ効果が生じ、 H_{c2} が抑制されると J. A. Sauls *et al.* は説明している。しかし一方で、UPt₃ の T_c 近傍におけるバルクの磁化率は $\chi_{\perp} > \chi_c$ であり [22]、これをスピン磁化率だと考えると式 (5) より、むしろ H_{c2}^{\perp} でパウリ効果が生

じるべきであり、矛盾する結果となる。これに対しては、 χ_{\perp} の大部分が Van Vleck 磁化率であるとの解釈がとられている [64]。

3.5.5 E_{1u} -plener 軌道モデル

K. Machida は NMR-Knight shift の $H_{\parallel c}$ 成分の T_c 以下における減少幅が J. A. Sauls のモデルで期待される値を大きく下回ることを指摘し、外部磁場によって d ベクトルが $d_{\parallel H}$ から $d_{\perp H}$ に回転する弱い SOI モデルを用いて NMR-Knight shift の減少幅に対する説明を行った [61]。また Y. Tutumi と K. Machida は熱伝導率の磁場角度依存性の結果などを考慮し、 E_{1u} -planer 軌道モデルを提唱した [51]。 d ベクトルは

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \eta_1 \mathbf{d}_1(\mathbf{k}) + \eta_2 \mathbf{d}(\mathbf{k}) \quad (104)$$

$$\mathbf{d}_1(\mathbf{k}) = \hat{k}_a (5\hat{k}_c^2 - 1) \hat{\mathbf{y}} \quad (105)$$

$$\mathbf{d}_2(\mathbf{k}) = \hat{k}_b (5\hat{k}_c^2 - 1) \hat{\mathbf{z}} \quad (106)$$

であり、スピン成分 \mathbf{d} は弱い SOI を仮定しているため軌道成分 $d(\mathbf{k})$ の変化と連動しておらず、図 25 のような異方的な温度-磁場依存性を持つ。図 25 を見てわかる通り、相をまたいでも軌道の形状は変化しておらず、スピン自由度が多重超伝導相を生み出すというモデルとなっている。このモデルは上記の実験結果のほかに、NMR-Knight shift の温度依存性や磁場依存性、Josephson 効果の電流角度依存性をよく説明している一方で、異方的 H_{c2} の起源を説明することはできていない。

3.5.6 第一原理計算による超伝導ギャップ構造

最近になって、これまで行われてきた現象論的理論研究の枠組みを超えた、第一原理計算を用いた超伝導モデルが T. Nomoto と H. Ikeda によって報告された [37]。彼らはまず、 $P6_3/mmc$ の対称性の下で有効 tight-binding 模型を行い、 UPt_3 のフェルミ面を計算した。モデルハミルトニアンは $U(5f)$ 、 $U(5d)$ 、 $Pt(5d)$ 、 $Pt(6s)$ のスピン自由度と軌道自由度を含む 120 のワニエ基底で構成されており、各基底関数は一粒子全角運動量 \mathbf{j} で特徴づけられている。得られたフェルミ面の特徴としてはスピン-軌道結合の影響で、主に $j_z = \pm 5/2$ 多重項基底状態で構成されており、 Γ 点付近に $j_z = \pm 3/2$ 基底で構成された小さなフェルミ面が存在している。

彼らはグリーン関数法を用いて、 T_c 近傍におけるギャップ方程式

$$\lambda \Delta_{lm}(k) = \sum_{k'} \sum_{l'm'm''} V_{ll',mm'}(k-k') \times \mathcal{G}_{ll''}(k') \mathcal{G}_{m'm''}(-k') \Delta_{l''m''}(k') \quad (107)$$

を計算し、 E_{1u} 状態と E_{2u} 状態に属する $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ を得ることに成功した。ここで、 Δ_{lm} は j 多重項基底におけるギャップ関数、 $\mathcal{G}_{lm}(k)$ は一粒子グリーン関数、 λ は固有値の最大値、 $V_{ll',mm'}(k-k')$ は対形成に寄与する相互作用である。 E_{1u} と E_{2u} のどちらが基底状態となるかは原子内クーロン斥力 U とフント結合 J をパラメータとして決定され、広い範囲で E_{2u} 状態が実現するとされてい

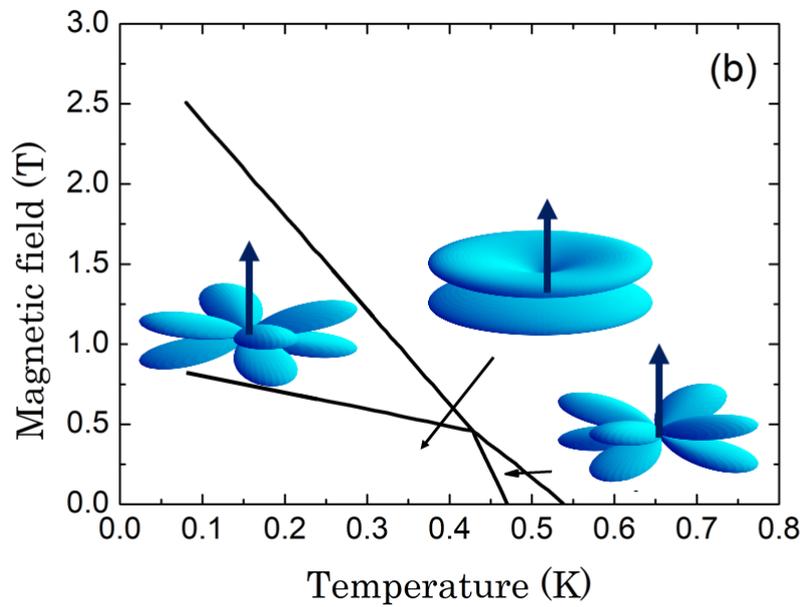
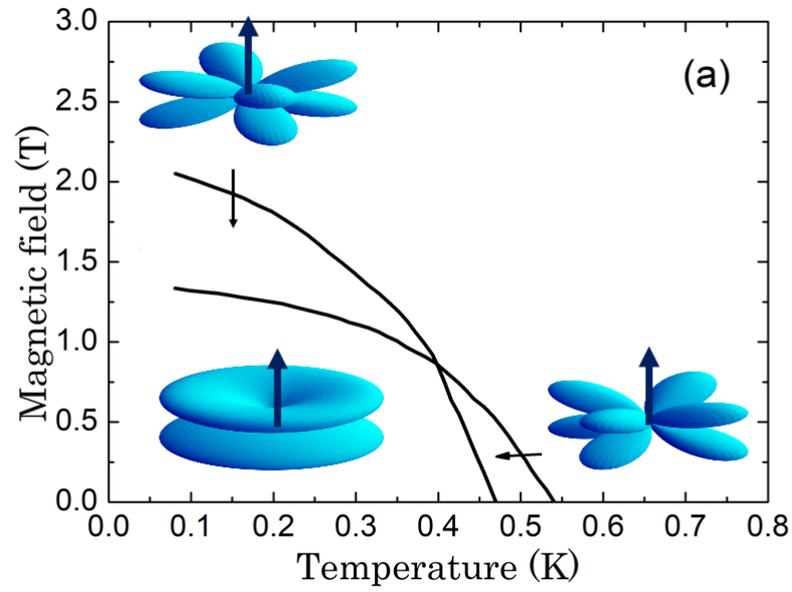


図 24: (a) $H \parallel c$ と (b) $H \perp c$ の波数空間における E_{2u} -chiral モデルの各超伝導相の d ベクトル。[36]

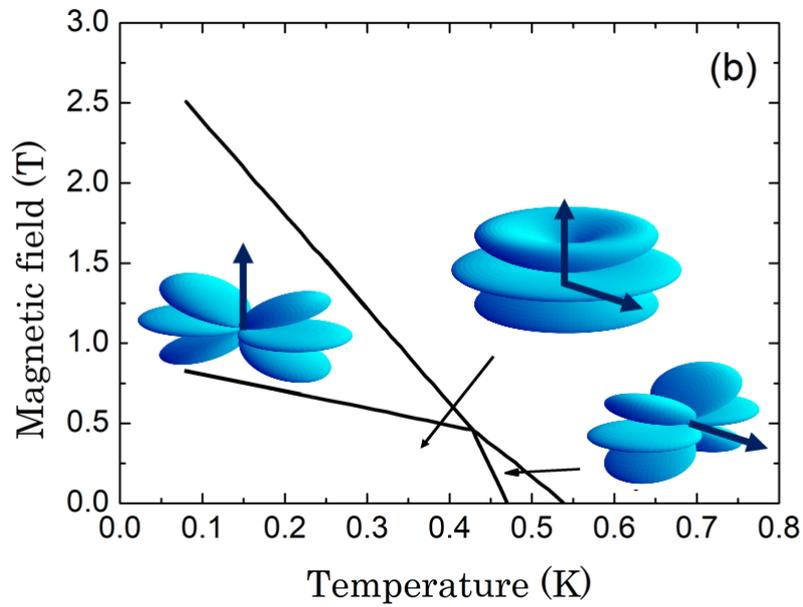
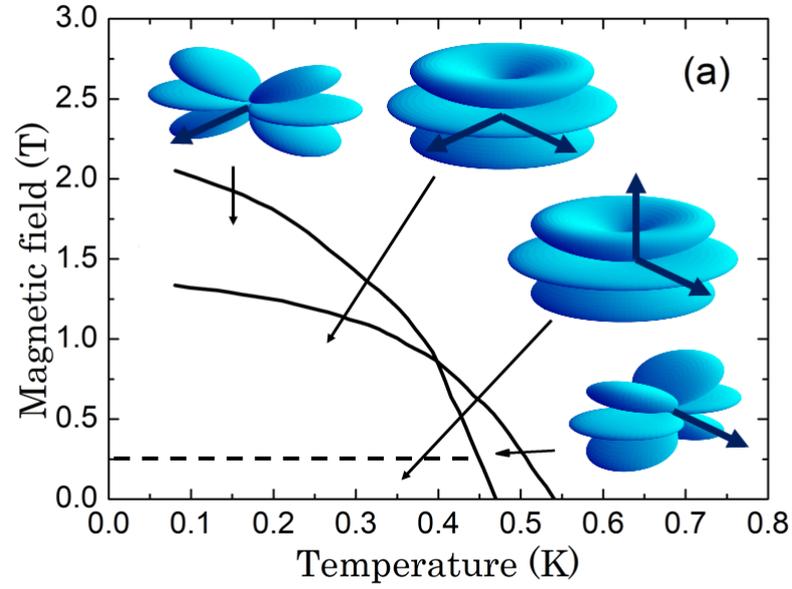


図 25: (a) $H \parallel c$ と (b) $H \perp c$ の波数空間における E_{1u} -planer モデルの各超伝導相の d ベクトル。
[28, 61, 51]

る。ただしここで報告されている E_{2u} 状態は J. A. Sauls が提唱した秩序変数とは異なる、 p 波と f 波からなるギャップ構造のエキゾチック $E_{2u}(p+f)$ 状態であり、新たに得られた $j_z = \pm 3/2$ の小さなフェルミ面に形成されたノードによって、J. A. Sauls et al が提唱している E_{2u} -chiral モデルでは説明できなかった熱伝導率の磁場角度依存性 [51] を説明可能であると報告している。

3.6 UPt₃ の結晶場基底状態

UPt₃ の結晶場基底状態は超伝導機構解明に対して大きく関わっているとされている。これに関しては弱い SOI の E_{1u} -planer モデルの根拠である NMR-Knight shift の $\mathbf{H} \parallel c$ 方向の実験結果に対して、UPt₃ の結晶場基底状態によっては強い SOI であっても再現可能ではないかという指摘がされているためである [65, 66]。この節では f 電子系物質に対する結晶場基底状態の決定に関して一般的に用いられている手法を紹介したのち、近年 UPt₃ に対して行われた繰り込み群を用いた理論の先行研究について紹介する。

3.6.1 f 電子系の結晶場基底状態の決定

$4f$ 電子は Xe 閉殻より内側に大きな存在確率を有している。そのため一般に $4f$ 電子系において基底状態を考える場合は局在描像から出発するのが良い近似となる。しかし一方で、U 系化合物のような $5f$ 電子系においては $5f$ 電子の存在確率が $4f$ 電子よりも比較的外側に広がっているため、局在描像が良い近似として扱えなくなる問題が出てくる。ただし UPt₃ においては高温領域における磁化率の温度依存性が局在描像の Curie-Wiess 則に従う振る舞いを示すことから [22]、局在描像を基にした結晶場基底状態の議論が現在行われている [65, 66]。以下では [67] を参考に、局在描像が良く成り立つ $4f$ 電子系における LS 結合描像を用いた結晶場基底状態の理論を紹介したのち、UPt₃ の議論に用いられている j - j 結合描像を用いた理論を紹介する。

3.6.2 LS 結合描像

前節で述べたように、 $4f$ 電子系において基底状態を考える場合は局在描像が良い出発点となる。まず、局在描像においては電子間のクーロン相互作用が最も大きなエネルギー準位の分裂を引き起こす。この時の基底状態はフントの規則によって定められており、 $4f$ 電子のスピン角運動量の和 \mathbf{S} の量子化軸方向の成分 S_z が最大となり、そのうえで軌道角運動量の和 \mathbf{L} の量子化軸方向の成分 L_z が最大となる状態が基底となる。この $(S_z + 1)(L_z + 1)$ 重に縮退した基底状態は相対論効果を起源とするスピン軌道結合 (SOC)

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda_{LS} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (108)$$

によってさらに縮退が解かれ、エネルギー準位は全角運動量の和 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ の量子化軸方向の成分 J_z の値で特徴づけられる。これを J 多重項と呼ぶ。この時 λ_{LS} の符号は f 電子数が 7 個以下 (less than half) では正、8 個以上 (more than half) では負の値をとるため、基底 J 多重項は $J_z = |L_z - S_z|$ (less than half)、 $J_z = L_z + S_z$ (more than half) となる。この基底 J 多重項と第一励起 J 多重項の間は一般に数千 K 程度離れているため、 $4f$ 電子系においてはこの基底 J 多重項の結晶場分裂を考えていく形となる。図 26 は $U^{4+}(5f^2)$ と同じ電子配置を持つ $Pr^{3+}(4f^2)$ において、 LS 結合描像を用いて結晶場基底状態を決定する際の一連の流れである。

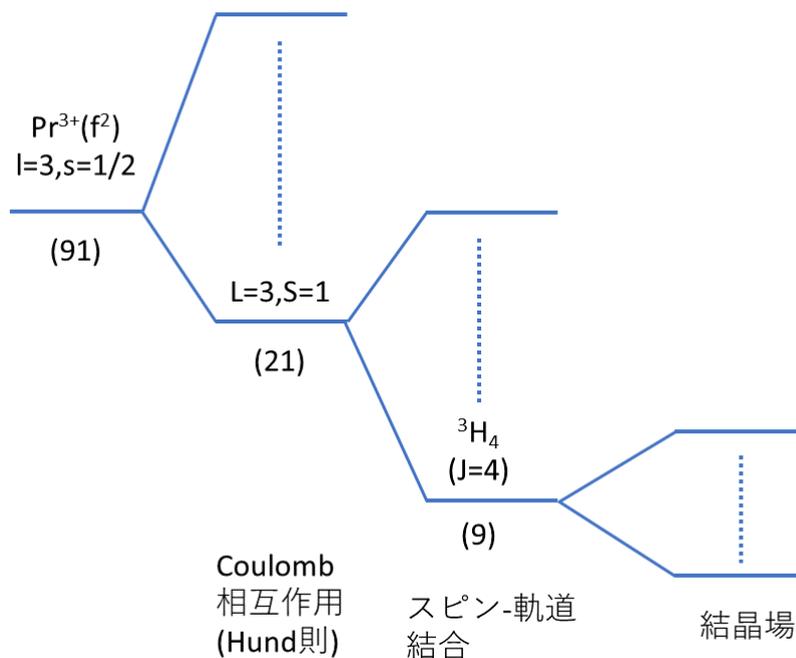


図 26: LS 結合描像における f 電子のエネルギー準位

3.6.3 $j-j$ 結合描像

既に述べたように比較的遍歴性の強い $5f$ 電子系においては、SOC による影響が摂動として扱えないほど大きい場合がある。そのような場合は $SOC \gg$ クーロン相互作用とした $j-j$ 結合描像が良い近似となる。 $j-j$ 結合描像においては初めに SOC によるエネルギー準位の分裂を考え、1 電子の基底状態の全角運動量を $j_z = 5/2$ としたうえでクーロン相互作用によるエネルギー準位の分裂を考える。その後、複数電子の j_z の合成を取り入れた結晶場分裂を考えていく形となる。一連の流れを図 27 に示す。

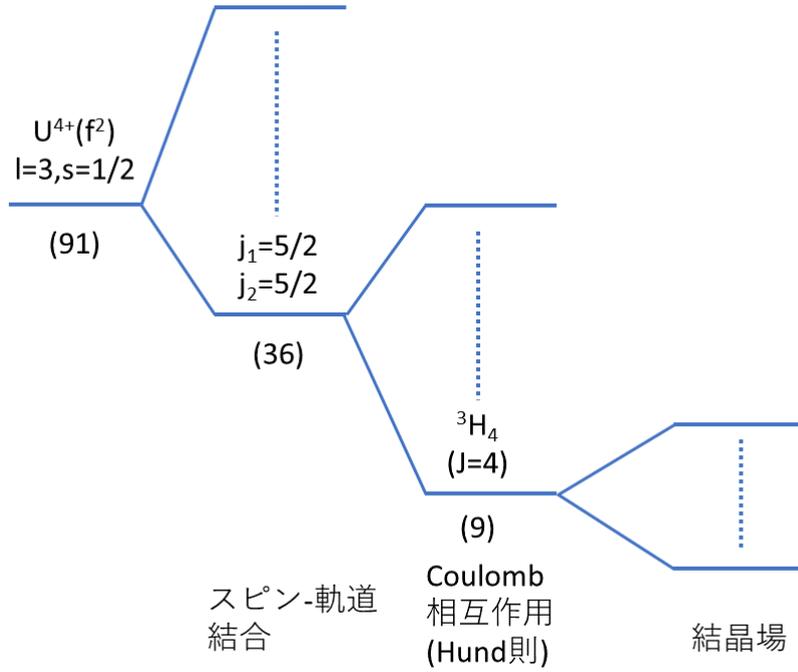


図 27: j - j 結合描像における f 電子のエネルギー準位

3.6.4 結晶場分裂

結晶中の f 電子の軌道状態は周囲のイオンから受ける結晶場によってエネルギー準位の縮退が解かれる。結晶場の静電ポテンシャルは f 電子位置 \mathbf{r} 、イオンの位置 \mathbf{R}_i 、イオン電荷 q_i を用いて

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (109)$$

と書ける。これに f 電子の電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ を加えた

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (110)$$

が結晶場ハミルトニアンである。この結晶場ハミルトニアンは一般に f 電子の全角運動量 \mathbf{J} に依存する等価演算子 O_n^m と結晶場パラメータ B_n^m を用いて

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (111)$$

と表現される。 $n = 6$ までの等価演算子と各結晶対称性における結晶場パラメータを表 4 と表 5 に示す。六方晶の D_{6h} 群における結晶場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}}^{D_{6h}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (112)$$

となる。

表 4: $n = 6$ までの等価演算子 O_n^m の J 依存性

| O_n^m | J 依存性 |
|------------|---|
| O_2^0 | $3J_z^2 - J(J+1)$ |
| O_2^2 | $\frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$ |
| O_2^{-2} | $\frac{1}{2i}(J_+^2 - J_-^2)$ |
| O_4^0 | $35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$ |
| O_4^2 | $\frac{1}{4} \{ (7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5) \}$ |
| O_4^{-2} | $\frac{1}{4i} \{ (7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 - J_-^2) + (J_+^2 - J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5) \}$ |
| O_4^3 | $\frac{1}{4} \{ J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z \}$ |
| O_4^{-3} | $\frac{1}{4i} \{ J_z(J_+^3 - J_-^3) + (J_+^3 - J_-^3)J_z \}$ |
| O_4^4 | $\frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$ |
| O_4^{-4} | $\frac{1}{2i}(J_+^4 - J_-^4)$ |
| O_6^0 | $231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$ |
| O_6^2 | $\frac{1}{4} [33J_z^4 - \{18J(J+1) - 123\} J_z^2 J^2 (J+1)^2 + 10J(J+1) + 102] (J_+^2 + J_-^2) + \frac{1}{4} (J_+^2 + J_-^2) [33J_z^4 - \{18J(J+1) - 123\} J_z^2 J^2 (J+1)^2 + 10J(J+1) + 102]$ |
| O_6^{-2} | $\frac{1}{4i} [33J_z^4 - \{18J(J+1) - 123\} J_z^2 J^2 (J+1)^2 + 10J(J+1) + 102] (J_+^2 - J_-^2) + \frac{1}{4i} (J_+^2 - J_-^2) [33J_z^4 - \{18J(J+1) - 123\} J_z^2 J^2 (J+1)^2 + 10J(J+1) + 102]$ |
| O_6^3 | $\frac{1}{4} \{ 11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z \} (J_+^3 + J_-^3) + \frac{1}{4} (J_+^3 + J_-^3) \{ 11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z \}$ |
| O_6^{-3} | $\frac{1}{4i} \{ 11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z \} (J_+^3 - J_-^3) + \frac{1}{4i} (J_+^3 - J_-^3) \{ 11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z \}$ |
| O_6^4 | $\frac{1}{4} [\{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \} (J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4) \{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \}]$ |
| O_6^{-4} | $\frac{1}{4i} [\{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \} (J_+^4 - J_-^4) + (J_+^4 - J_-^4) \{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \}]$ |
| O_6^6 | $\frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6)$ |
| O_6^{-6} | $\frac{1}{2i}(J_+^6 - J_-^6)$ |

表 5: 各結晶対称性における結晶場パラメータ [67]

| 結晶対称性 | 点群 | 結晶場パラメータ |
|-------|--|--|
| 立方晶 | O_h, T_d, O | $B_4^0, B_4^4, B_6^0, B_6^4$ |
| | T_h, T | $B_4^0, B_4^4, B_6^0, B_6^2, B_6^4, B_6^6$ |
| 六方晶 | $D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$ | $B_2^0, B_4^0, B_6^0, B_6^6$ |
| 正方晶 | $D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4$ | $B_2^0, B_4^0, B_4^4, B_6^0, B_6^4$ |
| | C_4, S_4, C_{4h} | $B_2^0, B_4^0, B_4^4, B_4^{-4}, B_6^0, B_6^4, B_6^{-4}$ |
| 三方晶 | D_3, C_{3v}, D_{3d} | $B_2^0, B_4^0, B_4^3, B_6^0, B_6^3, B_6^6$ |
| | C_3, S_6 | $B_2^0, B_4^0, B_4^3, B_6^0, B_6^3, B_6^{-3}, B_6^6, B_6^{-6}$ |
| 直方晶 | D_2, C_{2v}, D_{2h} | $B_2^0, B_2^2, B_4^0, B_4^2, B_4^{-2}, B_4^4, B_4^{-4}, B_6^0, B_6^2, B_6^{-2},$ |
| | | $B_6^4, B_6^{-4}, B_6^6, B_6^{-6}$ |

3.6.5 $J = 4$ の結晶場固有状態

UPt₃ は 4 価 ($5f^2$) に近いことが光電子分光の実験から指摘されている [68]。ここでは $J = 4$ の場合の f 電子の軌道状態に関して述べる。孤立した f^2 電子系では $|-4\rangle$ から $|+4\rangle$ までの軌道状態は球対称に縮退している。この軌道状態は式 (109) の結晶場ポテンシャルによって縮退が解かれ、表 6 のように各エネルギー準位に対応した固有状態が出現する。これらの内 Γ_5^1 、 Γ_5^2 、 Γ_6 はスピン自由度を持つ Kramers 基底状態であり、 Γ_1 、 Γ_3 、 Γ_4 はスピン自由度を持たない非 Kramers 基底状態となる。重い電子系においてはこれらのいずれが基底状態となるかによって低温の振る舞いが大きく異なってくる。

表 6: D_{6h} 群、 $J = 4$ における結晶場固有状態 [69]

| 既約表現 | 結晶場固有状態 |
|--------------|---|
| Γ_1 | $ 0\rangle$ |
| Γ_3 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(+3\rangle + -3\rangle)$ |
| Γ_4 | $\frac{1}{\sqrt{2}}(+3\rangle - -3\rangle)$ |
| Γ_5^1 | $ \pm 4\rangle$ |
| Γ_5^2 | $ \pm 2\rangle$ |
| Γ_6 | $ \pm 1\rangle$ |

3.6.6 UPt₃の結晶場基底状態

Yotsuhashi *et al.* は、 j - j 結合描像と slave-boson 法を用いて UPt₃ における電子比熱 γ_{el} 、静的磁化率 χ_z 、垂直面内の動的磁化率の虚数成分 $\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi_{\perp}(\omega)}{2\pi\omega}$ をそれぞれ計算し、その振る舞いを比較した。この時、これらを比較するにあたって

$$\frac{\gamma_{\text{el}}}{\pi^2 k_{\text{B}}^2} \quad (113)$$

$$\frac{\chi_z}{(g\mu_{\text{B}})^2} \quad (114)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{(\text{Im}\chi_{\perp}(\omega)/2\pi\omega)^{1/2}}{g\mu_{\text{B}}} \quad (115)$$

のようにそれぞれを規格化しており、Kramers 基底状態においては通常の重い電子描像に従ってこれらはほとんど同じ値となる。Yotsuhashi *et al.* の計算によると非 Kramers Γ_4 基底状態が実現していた場合に γ_{el} や $\text{Im}\chi(\omega)$ が χ_z に対してかなり大きな値を示すことを報告している。これは非 Kramers 基底状態においては Van Vleck 常磁性磁化率の寄与が低温に向かって増大すること起因しており、もし UPt₃ において同様の現象が生じていた場合、 T_c における準粒子スピン磁化率は非常に小さな値となり、 $H\parallel c$ における Knight shift の減少幅が小さいことは $\mathbf{d}\parallel c$ の状態でも十分説明できることを指摘している。

3.7 実験手法・実験装置・解析手法

本研究においては共同研究者の木村憲彰氏より提供して頂いた2つの単結晶試料を用いた。いずれも tetra-arch 炉を用いた Czochralski 法で作製された試料で、RRR \sim 510 である。形状はそれぞれ $1 \times 1 \times 4 \text{ mm}^3$ の b 軸長と $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ の c 軸長である。詳しくは参考文献 [38] を参照。NMR スペクトロメーターはいずれも Thamway 製のもの (図 28) を用いており、マグネットや冷凍機に関しては反強磁性相の検出に関する実験では 9T 高分解能 ($\sim 10^{-6}$ dsv) 超伝導マグネット (図 29) と ^4He 冷凍機、そしてスペクトルの磁場角度依存性の測定の際は 1 軸回転可能なプローブを用いた。超伝導相の実験では 17T 超伝導マグネット (図 30) と ^3He - ^4He 混合希釈冷凍機 (図 31: 35 mK まで冷却可) を用いた。今回用いた希釈冷凍機に関しては混合槽と試料スペースが分離したタイプである。そのため図 32 のように金線をスポットウェルと銀ペーストを用いて接着し、混合槽との熱接触をとっている。また実験結果の解析や数値シミュレーションには Origin8 と Scilab を用いた。

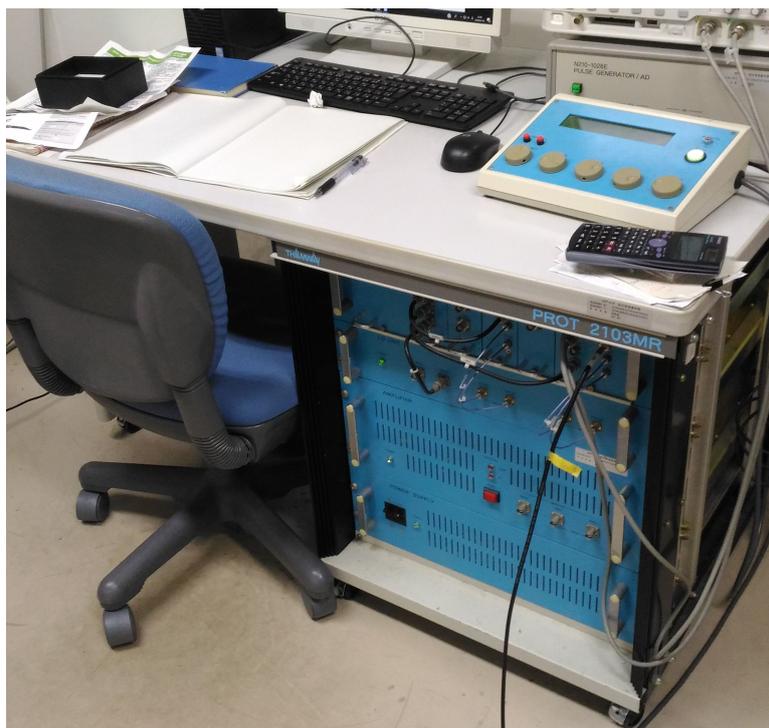


図 28: Thamway 製スペクトロメータ

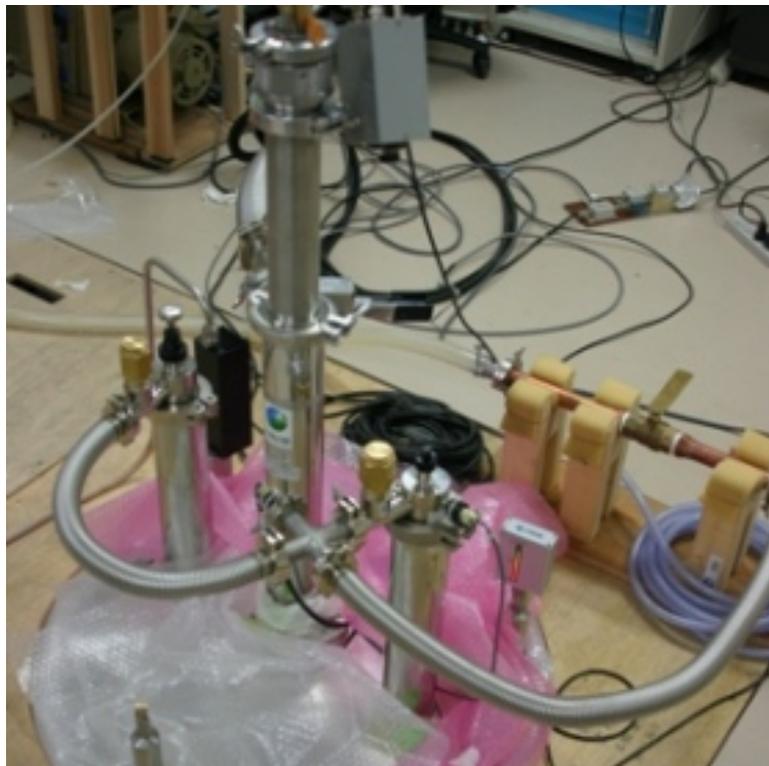


図 29: 9T 高分解能超伝導マグネット



図 30: 17T 超伝導マグネット



图 31: ^3He - ^4He 混合希积冷冻机

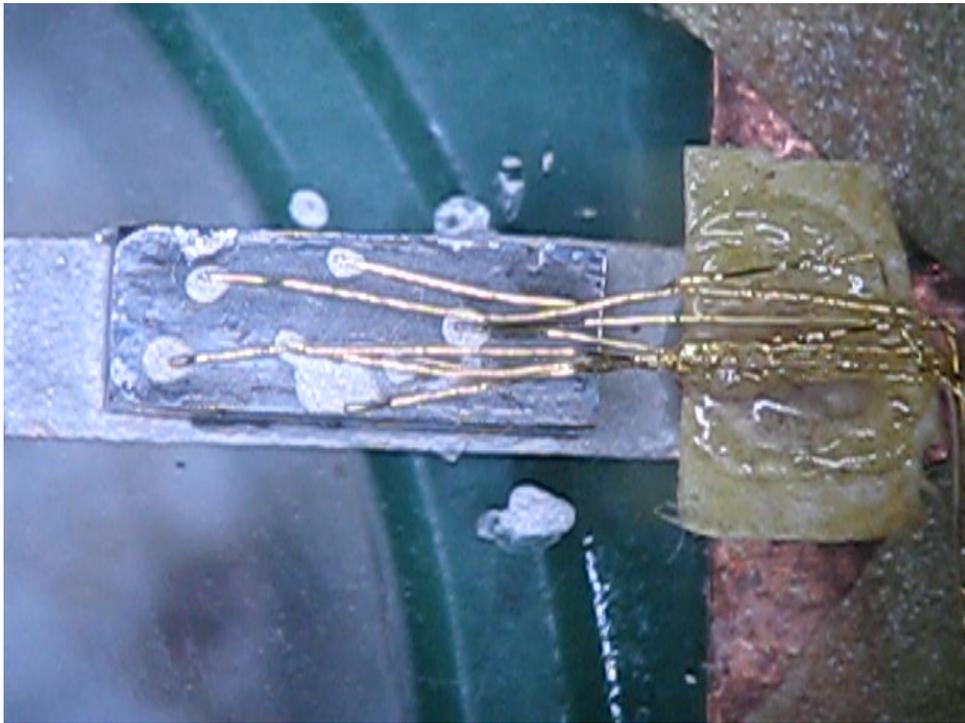


図 32: 単結晶 UPt_3 の希釈冷凍機セッティングの様子。

3.8 NMRの原理 (UPt₃)

ここでは重い電子系や反強磁性、超伝導状態におけるNMRスペクトル、Knight shift、 $1/T_1$ の振る舞いに関して述べる。

3.8.1 Knight shift～重い電子系～

3.1.1で述べたように、一般の重い電子系物質においては高温と低温で電子系の遍歴・局在性が異なる。まず、スピン成分 K_{spin} について考えると、低温においては電子系が遍歴的となり、フェルミ液体描像に従う重い電子状態が実現するため、非磁性通常金属の場合と同様に、 $K_{\text{spin}} \propto \rho^*(\varepsilon_F)$ の振る舞いを示す。一方の高温領域においては χ_{spin} は局在描像のキュリーワイス則に従うため $K_{\text{spin}} \propto C/(T - \Theta)$ で与えられる。この時、温度低下に従ってキュリーワイス則から外れる局在・遍歴境界の温度を近藤温度 T_K (文献によっては T^* や T_{coh} と記述) と呼ばれ、 T_K 以下では摂動論が適用できない。残る軌道成分 K_{orb} に関しては Van Vleck 常磁性磁化率に比例するため温度依存性を示さない。

3.8.2 スピン格子緩和率 $1/T_1$ ～重い電子系～

こちらでも低温と高温で振る舞いが異なり、低温はフェルミ液体描像に従うため $1/T_1 T \propto (\rho^*(\varepsilon_F))^2$ であり、Knight shift との間に Korringa の関係式が成り立つ。一方の高温領域に関しては局在描像においては \mathbf{q} 依存性は無視できるため、

$$\sum_{\mathbf{q}} \text{Im}\chi_{\perp}(\mathbf{q}, \omega) \approx \text{Im}\chi_{\perp}(0, \omega) \quad (116)$$

と近似できる。一般に $\text{Im}\chi_{\perp}(0, \omega)$ は局所磁化率 χ_{loc} とスピン揺らぎの特性時間 τ_s を用いて

$$\frac{\text{Im}\chi_{\perp}(0, \omega)}{\omega} = \chi_{\text{loc}} \frac{\tau_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \quad (117)$$

のように静的磁化率とその分布とに分離できる。 $\omega \tau_s \ll 1$ の時、

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{2k_B}{\gamma_c^2 \hbar^4} A_{\text{hf}}^2 T \chi_{\text{loc}} \tau_s \quad (118)$$

$$\propto T \chi_{\text{loc}} \tau_s \quad (119)$$

の関係が得られる。 τ_s は局在スピンの場合、交換相互作用のエネルギーと関係し、 $\omega_{\text{ex}} = 2\pi/\tau_s$ として ω_{ex} がNMR周波数に対して非常に大きく、 ω_{ex} が定数とみなせるため、

$$\frac{1}{T_1} \propto T \frac{C}{T - \Theta} \frac{1}{\omega_{\text{ex}}} \quad (120)$$

のようになり、 $T \gg \Theta$ の温度領域においては $1/T_1 \propto 1/\omega_{\text{ex}} = \text{const.}$ の関係から、局在スピンの c - f 交換相互作用定数が分かる。

3.8.3 NMR スペクトル～反強磁性～

NMR 共鳴周波数 ω_{res} は式 (36) に示した通り、物質中の内部磁場の影響を受ける。反強磁性秩序状態に転移した場合、内部磁場が超微細結合 A_{hf} を通じて反強磁性秩序モーメントサイズ μ_{AFM} の分だけ

$$H_{\text{in}}^{\text{AFM}} = A_{\text{hf}}\mu_{\text{AFM}} \quad (121)$$

の形で変調を受ける。それによってスペクトルには $\gamma_n H_{\text{in}}^{\text{AFM}}$ だけ分裂もしくは線幅の増大という形で異常が観測される。

3.8.4 Knight shift～反強磁性～

一般に Knight shift のスピン成分 K_{spin} はバルクのスピン磁化率 χ_{spin} に比例するが、反強磁性状態に転移する際は K_{spin} と χ_{spin} の振る舞いは大きく異なる。これは反強磁性によって試料全体の磁化はキャンセルされる一方で、局所磁化に関しては 3.8.3 で述べたような内部磁場の変調という形で磁化が残るためである。よって T_N 以下では超微細結合定数 A_{hf} が T_N 以上の値とは異なる値となる。

3.8.5 スピン格子緩和率 $1/T_1$ ～反強磁性～

$1/T_1$ を温度で割った $1/T_1T$ が外部磁場に対して垂直面内の動的磁化率の虚数成分 $\text{Im}\chi_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)$ に比例することは 2.1.5 で既に述べた。よって、反強磁性にかかわらず秩序状態に転移する際は $\text{Im}\chi_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)$ が抑制されるため、 $1/T_1T$ は T_N 以下で減少する。

3.8.6 NMR スペクトル～超伝導～

NMR は有限磁場中で行う実験手法である。そのため UPt_3 のような第 II 種超伝導体においては $H_{c1} < H < H_{c2}$ の混合状態において生じる渦糸の影響を考慮する必要がある。渦糸状態においては図 33 のような磁束量子の侵入によって図 34 のように内部磁場に分布が生じ、それによる影響が NMR スペクトルピーク位置のシフトや線幅の増大として現れる。これは反磁性効果によるもので、NMR スペクトルや Knight shift の実験結果からこの反磁性効果を補正する必要がある。一般に NMR スペクトルの重心への反磁性効果の影響は反磁性磁場 H_{dia} によるもので、近似的に

$$H_{\text{dia}} = \frac{\phi_0}{4\sqrt{\pi^3}\lambda_{\parallel}\lambda_{\perp}} \left(1 - \frac{H}{H_{c2\perp}^{\text{orb}}} \right) \quad (122)$$

の形で書きあらわされる。ここで ϕ_0 、 λ_{\parallel} 、 λ_{\perp} 、 $H_{c2\perp}^{\text{orb}}$ はそれぞれ磁束量子、磁場に対して平行成分と垂直成分の磁場侵入長、磁場に対して垂直方向の orbital limit である。また、スペクトルの

線幅の増大は H_{dia} の場所による分布によるものである。ただし、上記の式を用いた手法は超伝導体の磁場侵入長 λ の見積もりに大きく左右される。UPt₃ における λ の値は文献によってかなり幅があり、 $\lambda_c \approx 7000 \text{ \AA} \sim 11000 \text{ \AA}$ 、 $\lambda_{\perp} \approx 5500 \text{ \AA} \sim 7000 \text{ \AA}$ となっている [30, 70]。よって本研究では後に紹介する London 方程式を用いたより厳密な手法を用いた。

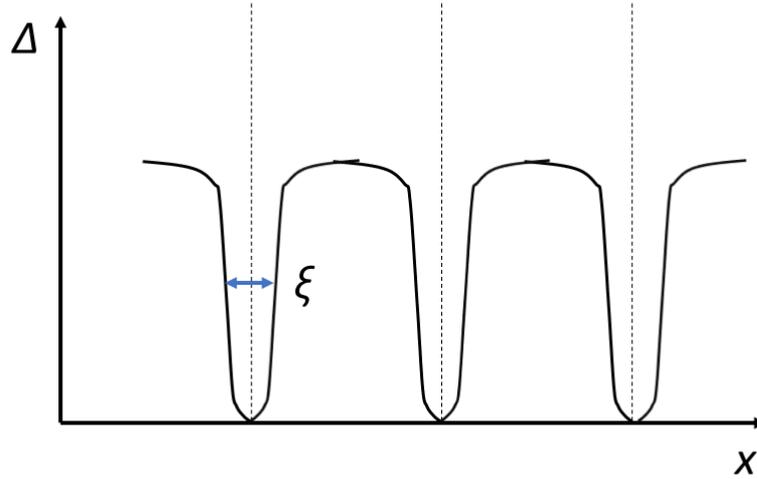


図 33: 混合状態における磁束の侵入による超伝導ギャップ破壊の模式図。d は磁束量子間の距離。

3.8.7 Knight shift～超伝導～

混合状態における渦糸の影響は Knight shift にも現れる。 H_{in} の H_{dia} による影響のため、

$$K_{\text{dia}} = \frac{H_{\text{dia}}}{H} \quad (123)$$

$$= \frac{H_{c1}(0)}{H} \frac{\ln(\beta d / \sqrt{e\xi})}{\ln \kappa_{\text{GL}}} \quad (124)$$

$$d = \sqrt{\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}H}} \quad (125)$$

であらわされる超伝導反磁性シフトを実験結果から補正するのが一般的である。ここで、 β 、 d 、 ξ 、 κ_{GL} はそれぞれ形状因子、磁束量子間の距離、コヒーレンス長、GL パラメータである。しかし、やはりこちらの式を用いた K_{dia} の見積もりもまた近似であり、低磁場領域ではそのずれが大きくなるため、本研究では後に紹介する London 方程式を用いた手法を採用している。

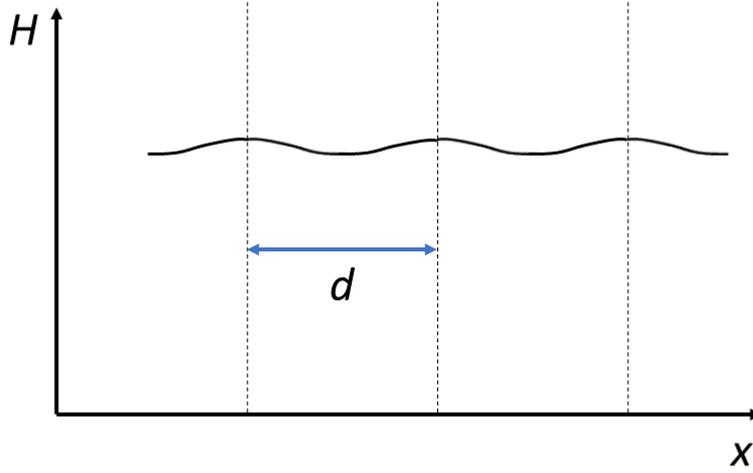


図 34: 混合状態における磁束の侵入による内部磁場の分布の模式図。d は磁束量子間の距離。

重い電子系における低温の Knight shift は 3.8.1 で述べたように

$$K = K_{\text{spin}} + K_{\text{VanVleck}} \quad (126)$$

の形であらわされる。このうち K_{VanVleck} は一般にほとんど温度依存性を示さないため、 K_{spin} のみが温度依存性を示す形となる。スピン一重項超伝導の場合、クーパー対を形成した電子スピンは内部磁場に寄与しないため、熱励起された準粒子スピン状態密度のみが T_c 以下における準粒子のスピン磁化率 $\chi^{\text{qp}}(T)$ に寄与する。よって K_{spin} は印加磁場の方向に依らず

$$K_{\text{spin}}(T) = \frac{A_{\text{hf}}^{\text{spin}}}{N_A \mu_B} \chi^{\text{qp}}(T) \quad (127)$$

$$\chi^{\text{qp}}(T) = \frac{2}{3} N_A \mu_{\text{eff}}^2 \rho^*(\varepsilon_F) R Y(T) \quad (128)$$

の温度依存性を示す。ここで、 μ_{eff} 、 R 、 $\rho^*(\varepsilon_F)$ はそれぞれ有効磁気モーメント、Wilson 比、フェルミ面の準粒子状態密度であり、 $Y(T)$ は 3.2.3 の式 (57) で示した芳田関数である。

一方でスピン三重項超伝導体においては $\mathbf{d} \parallel H$ と $\mathbf{d} \perp H$ とでは温度依存性が異なり、

$$\chi_{ij}^{\text{qp}} = \chi_{\text{n}}^{\text{qp}} \left[\delta_{ij} - \left\langle \frac{d_i d_j}{d^2} (1 - Y(T)) \right\rangle_{\text{FS}} \right] \quad (129)$$

に形であらわされる異方性を持つ [46]。これらの様子を図 35 に示す。これは $\mathbf{d} \parallel H$ の場合、クーパー対スピンが磁場に対して直交している $|S_z = 0\rangle$ 状態となるため、スピン一重項と同様に内部

磁場に寄与しないのに対して、 $\mathbf{d} \perp H$ の場合は $|S_z = \pm 1\rangle$ でクーパー対のスピンは準粒子スピと同様に内部磁場に寄与するため、図 35 に示す異方性が現れる。

これを利用して d ベクトルのスピン成分 \mathbf{d} を見積もることが可能となるが、超流動 ^3He のようにクーパー対の感じる SOI が小さく、磁場印加によって常に $\mathbf{d} \perp H$ に回転する場合は Knight shift に上記の異方性は現れず、 T_c 以下で常に一定値を示す。

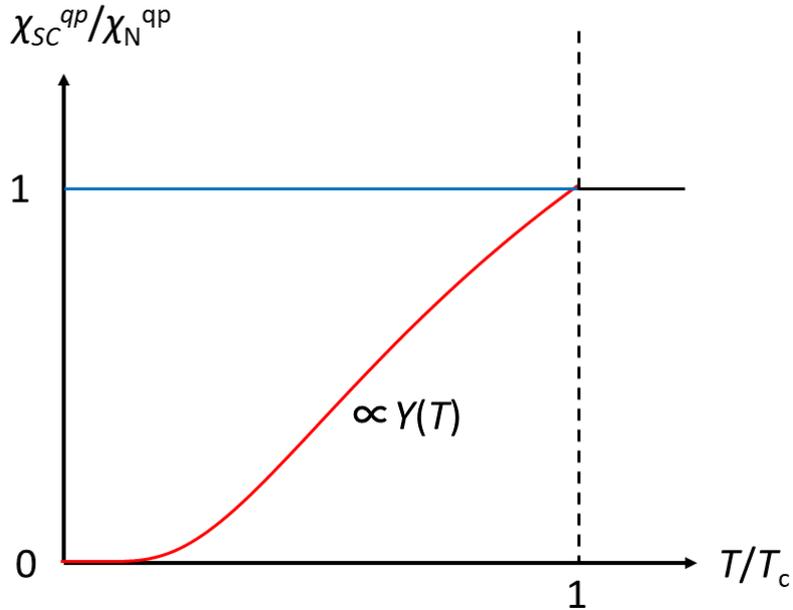


図 35: スピン三重項超伝導体における準粒子スピン磁化率の温度依存性。赤線は $\mathbf{d} \parallel H$ 、青線は $\mathbf{d} \perp H$ における振る舞い。

3.8.8 London 方程式を用いた反磁性の評価

上記で述べたように、一般に反磁性補正に用いられる式 (122) や式 (124) を用いた反磁性効果の補正はいささか厳密性に欠ける部分がある。この節では本研究で用いた London 方程式を用いた反磁性効果の解析手法を紹介する。

超伝導体に $H \parallel c$ の磁場を印加した場合を仮定する。核周辺の局所内部磁場を $\mathbf{H}_{in}(\mathbf{r})$ 、磁束量子を ϕ_0 とすると、London 方程式は

$$\mathbf{H}_{in}(\mathbf{r}) + \lambda_{\perp}^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{H}_{in}(\mathbf{r}) = \phi_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{e}_z \quad (130)$$

の形となり、ここから $\mathbf{H}_{in}(\mathbf{r})$ を求める。ここで λ_{\perp} は xy 面内方向の磁場侵入長、 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ は磁束量子の侵入位置である。これを計算するにあたって $\mathbf{H}_{in}(\mathbf{r})$ をフーリエ球数展開するが、この

時ある渦糸中心を原点にとり、磁束量子が格子定数 $d = \sqrt{2\phi_0/(\sqrt{3}H_0)}$ の三角格子を組んでいると仮定すると、

$$\mathbf{H}_{\text{in}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{H}_{\text{in}}(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (131)$$

となる。ここで \mathbf{G} は逆格子ベクトルである。また同様に $\phi_0\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\mathbf{e}_z$ もフーリエ級数展開すると、

$$\phi_0\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\mathbf{e}_z = \mathbf{H}_0 \sum_{\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (132)$$

となる。ここで H_0 は渦糸内部の磁場であり、渦糸の面積 S を用いて $H_0S = \phi_0$ の関係を持つ。これらを用いて式 (130) を解くと、

$$\mathbf{H}_{\text{in}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \frac{\mathbf{H}_0}{1 + \lambda_{\perp}^2 \mathbf{G}^2} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (133)$$

が求まる。しかしながらこの内部磁場は渦糸コア内部の磁場分布を無視している。上式の H_0 はコヒーレンス長程度の広がりを持っているはずなのでガウス関数を用いて、

$$\mathbf{H}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0 \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{2\xi^2}\right) \quad (134)$$

で導入する。これをフーリエ変換すると

$$\mathbf{H}(\mathbf{G}) = \mathbf{H}_0 \exp\left(-\frac{\xi^2 \mathbf{G}^2}{2}\right) \quad (135)$$

となり、最終的な局所内部磁場は

$$\mathbf{H}_{\text{in}}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0 \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{1 + \lambda_{\perp}^2 \mathbf{G}^2} \exp\left(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} - \frac{\xi^2 \mathbf{G}^2}{2}\right) \quad (136)$$

となる。この局所内部磁場を用いて超伝導反磁性効果による NMR 信号強度 $f(H_{\text{in}})$ は

$$f(H_{\text{in}}) = \int_{\Omega} \delta[H_{\text{in}}(\mathbf{r}) - H_{\text{in}}(0)] d^2r \quad (137)$$

で与えられる。

3.9 実験結果 (常伝導相)

この節では、まず 1.5 K から 70 K までの ^{195}Pt -NMR の実験結果を示し、 UPt_3 の常伝導相の電子状態の議論を行う。

3.9.1 ^{195}Pt -NMR スペクトル

図 36(a)(b) は、1.5 K~10 K の温度範囲における $H\|a[11\bar{2}0]$ と $H\|b'[01\bar{1}0]$ の、図 37(a)(b) は 10 K~70 K の温度範囲における $H\|a[11\bar{2}0]$ と $H\|b[\bar{1}100]$ の ^{195}Pt -NMR スペクトルの温度依存性である。まず、先行研究の中性子散乱で報告された面内反強磁性転移温度 $T_N = 5$ K を境としたスペクトルの異常は線幅に ± 10 kHz の精度で観測されなかった。詳細は後ほど議論するが、これは先行研究と同様の結果であり [27]、やはり ^{195}Pt -NMR の観点からは静的面内反強磁性秩序は無いといえる。

しかし一方で、温度上昇に従って $H\|a, b$ 共にスペクトルが 2:1 の強度比で分裂する振る舞いが観測された。これは先行研究では報告されていない振る舞いである [28]。これに関しては測定精度の違いが原因ではないかと考えられる。本研究における 2:1 分裂は $H \sim 2$ T の磁場下で 10 K において ~ 70 G である。これに対して先行研究の $H \sim 0.5$ T の条件の場合、2:1 の分裂は ~ 17 G 程度と予想される。これでは線幅に隠れてしまい十分に観測されなかったものと考えられる。

続いてこのスペクトルの 2:1 の分裂の起源を解明するにあたって、10 K において ab 面内のスペクトルの磁場角度依存性を測定した。この時、 $\phi = 0^\circ$ は $a[11\bar{2}0]$ 軸方向、 $\phi = 30^\circ$ は $b'[01\bar{1}0]$ 軸方向にそれぞれ対応している。図 38 にその結果を示す。これによると丁度 60 度回転で元のスペクトルの強度比に戻っており、1:2 のスペクトルの分裂が六方晶 ($P6_3/mmc$) の対称性を反映した面内の 6 回対称性を有していることが分かる。しかし一方で、X線回折で報告されている三方晶 ($P\bar{3}m1$) へのずれ [35] を示す証拠は今回実験精度の範囲内で確認できなかった。我々は表 1 に示した六方晶 UPt_3 の Pt サイトの局所対称性を基に、図 39 に示すような ab 面内で 120° ずつ回転するような Knight shift の局所主軸 K_x 、 K_y 、 K_z を仮定し、 $K_x = -11.6\%$ 、 $K_y = -10.8\%$ として数値シミュレーションを行ったところ、図 40 に示すように ab 面内のスペクトルの磁場角度依存性をほぼ再現することに成功した。よってこのスペクトルの 1:2 の分裂は Pt サイトの局所対称性に由来するものであることで説明できた。

3.9.2 Knight shift

前節の解析結果から、図 36 の 2:1 の分裂の内、外部磁場と Pt サイトの局所主軸が一致するピークは信号強度の弱い方であることが分かる。そのピークの中心周波数から式 (37) を通じて見積もった Knight shift の 1.5 K~70 K の温度依存性を図 41 に示す。先行研究と同様に 20 K 付近にピークを持つ振る舞いが観測された。この本研究の Knight shift の実験結果と先行研究の磁化率の温度依存性の結果 [22] を用いて、図 42 に示す K - χ プロットを行ったところ、低温領域は 1.5 K~14 K、高温領域は 25 K~70 K において Knight shift と磁化率が線形対応する振る舞いが得られた。これらの温度領域において式 (38) を用いて Pt サイトの局所超微細結合定数 $A_{\text{hf}}^i (i = x, y)$ を見積もったところ、14 K 以下の低温領域では $A_{\text{hf}}^x = -106$ kOe/ μ_B 、と $A_{\text{hf}}^y = -93.4$ kOe/ μ_B 、25 K 以上の高温領域では $A_{\text{hf}}^x = -86.6$ kOe/ μ_B 、と $A_{\text{hf}}^y = -82.6$ kOe/ μ_B の結果を得た。この高温領

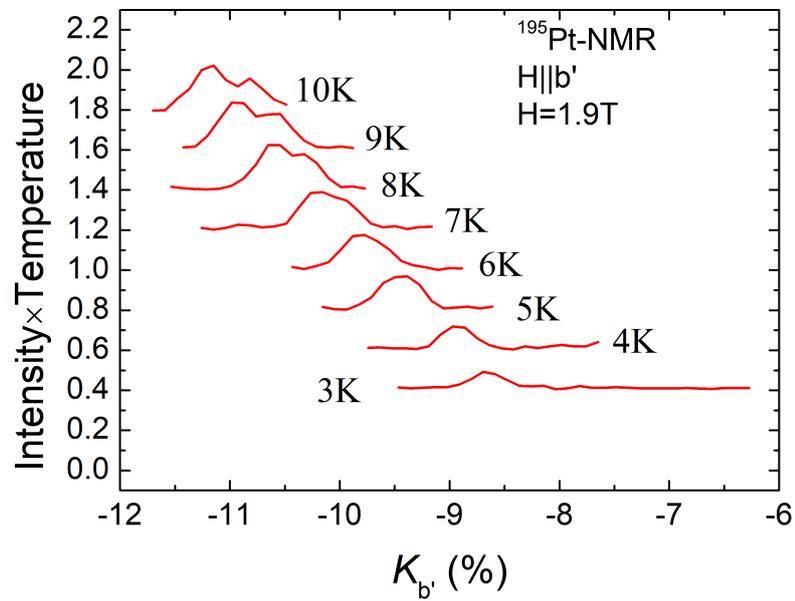
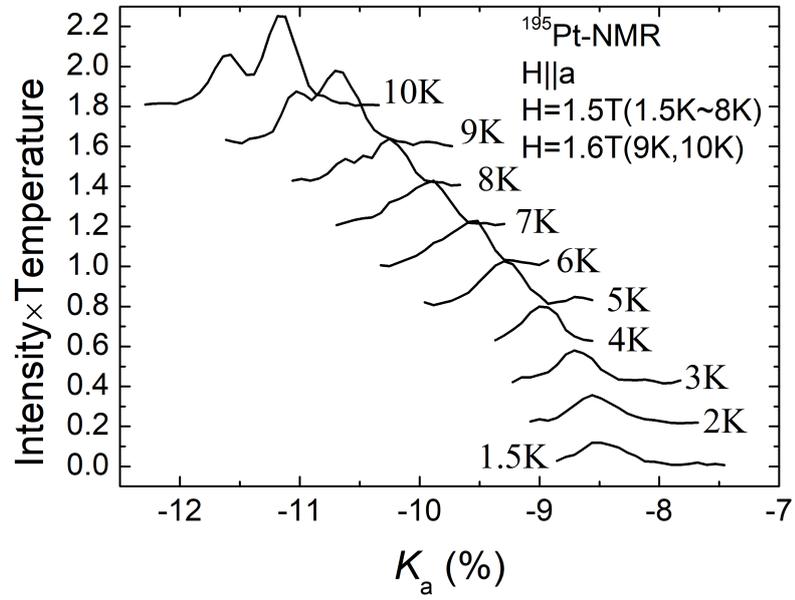


図 36: UPt_3 の (a) $H\parallel a[11\bar{2}0]$ と (b) $H\parallel b'[01\bar{1}0]$ における 1.5 K~10 K の $^{195}\text{Pt-NMR}$ スペクトル。

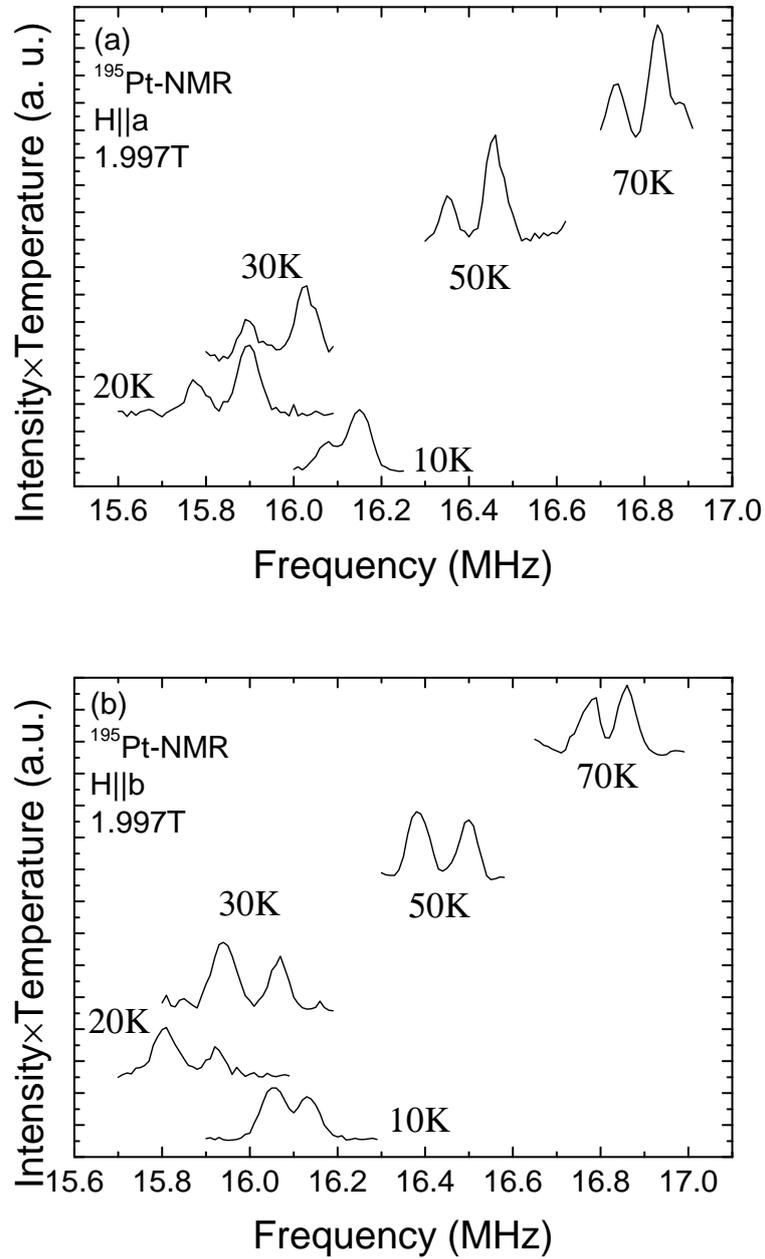


図 37: UPt_3 の (a) $H \parallel a [11\bar{2}0]$ と (b) $H \parallel b [\bar{1}100]$ における 10 K~70 K の ^{195}Pt -NMR スペクトル。

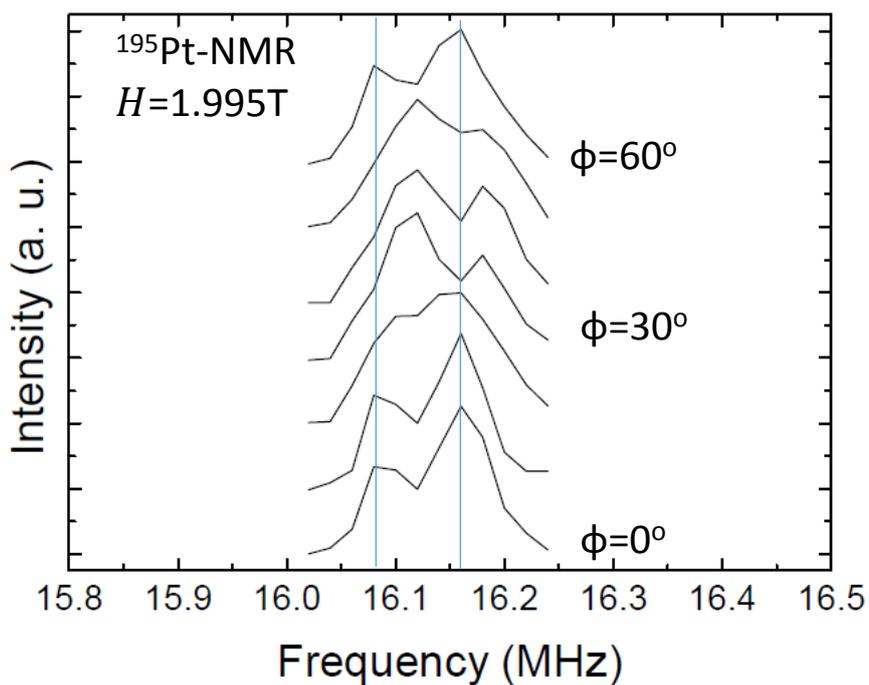


図 38: 10K における ^{195}Pt -NMR スペクトルの ab 面内の磁場角度依存性。

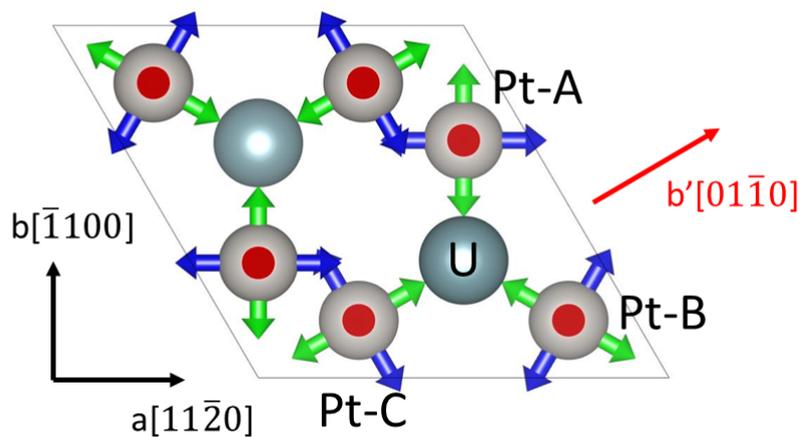


図 39: Pt サイトの Knight shift の局所主軸。青、緑、赤色の矢印はそれぞれ Pt サイトの局所対称性を考慮して決定した Knight shift の x 、 y 、 z 主軸方向、Pt-A,B,C サイトの局所主軸はそれぞれ 120° ずつ回転している。

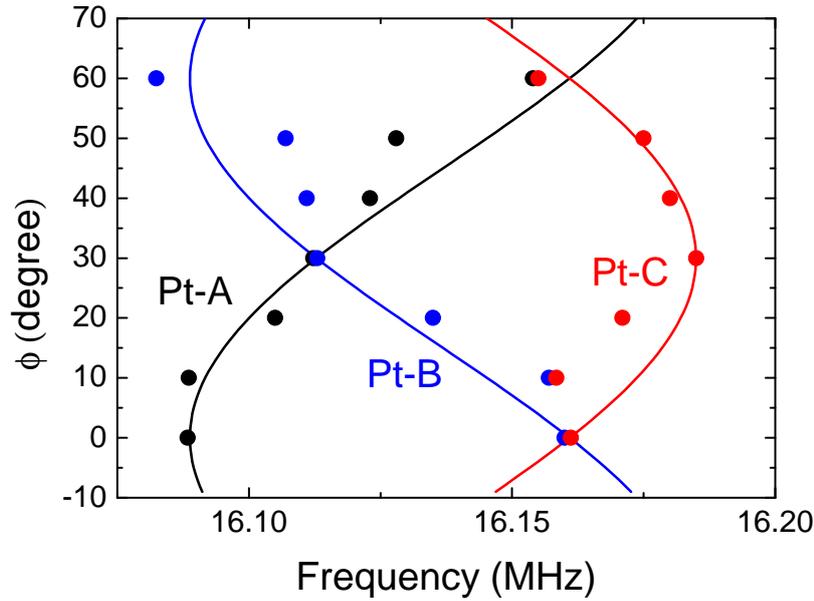


図 40: 10K における ^{195}Pt -NMR スペクトルの ab 面内の磁場角度依存性の数値シミュレーション結果。各点は実験結果のピーク位置。

域の値は先行研究で高温のキュリーワイス則から見積もられた値の $A_{\text{hf}}^{\perp} = -84.9 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}$ とよく一致しており、Pt サイトの超微細結合定数の面内異方性や温度依存性を初めて得ることに成功した。これらの A_{hf} を比較してみると、高温では $\sim 4 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}$ であった面内異方性が、低温領域ではおおよそ 3 倍に増大し、また大きさ自体も $\sim 10 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}$ 増大していることが分かる。この 20 K 近傍を境とする異方的な A_{hf} の増大は、Pt サイトの伝導電子と最隣接 U サイトの局在磁気モーメント間の c - f 混成効果の増大を反映したものである可能性がある。Pt サイトにおいて最隣接の U サイトは同一面内の U サイトであるが、図 16(b) を見てみると分かる通りその配置には明らかな面内異方性がある。よって最隣接 U モーメントとの c - f 混成効果の影響が Pt サイトの A_{hf} に異方的に現れていると考えられる。このことから Knight shift の 20 K のピークは遍歴・局在境界である近藤温度に対応している可能性がある。

今回求めた A_{hf} の値を用いて、もし仮に中性子散乱の結果から予想されているような $\mathbf{q} = (1/2, 0, 0)$ 、 $\mu_{\text{eff}} = 0.02 \mu_{\text{B}}/U$ の面内反強磁性が T_{N} 以下で実現していると仮定した場合の線幅の増大を計算したところ、おおよそ 1980 G(1.8 MHz)~2420 G(2.2 MHz) の値が見積もられた。また、実験誤差が $\sim 10 \text{ kHz}$ なので、この値からモーメントの検出限界を見積もったところ、 $\sim 10^{-4} \mu_{\text{B}}$ となる。これは U の核磁気モーメントが作る内場と同程度に小さい。しかしながらそのような振る舞いは図 36 を見た限りでは観測されておらず、このことから静的面内反強磁性は UPt_3 において生じていないと結論付けられる。

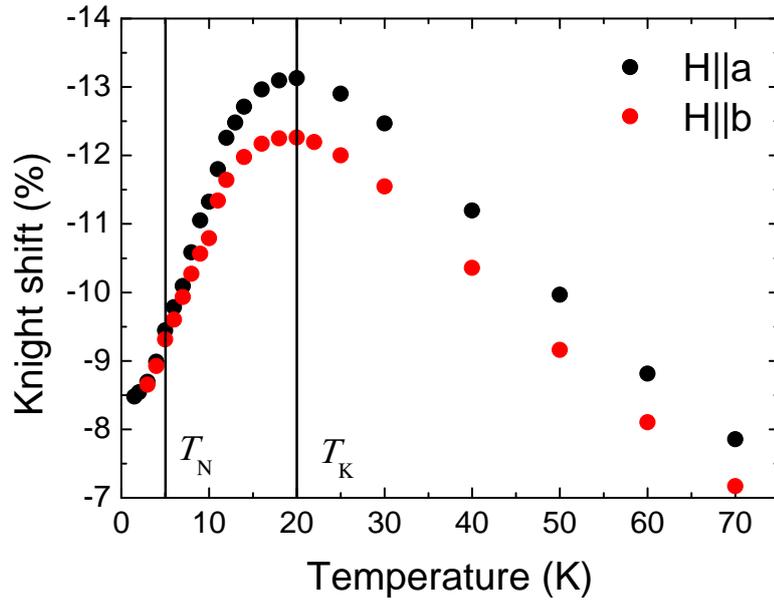


図 41: $H||a[11\bar{2}0]$ と $H||b[\bar{1}100]$ における Knight shift の温度依存性。計算には 2:1 に分裂したスペクトルで強度が小さい方のピークを中心周波数を用いた。

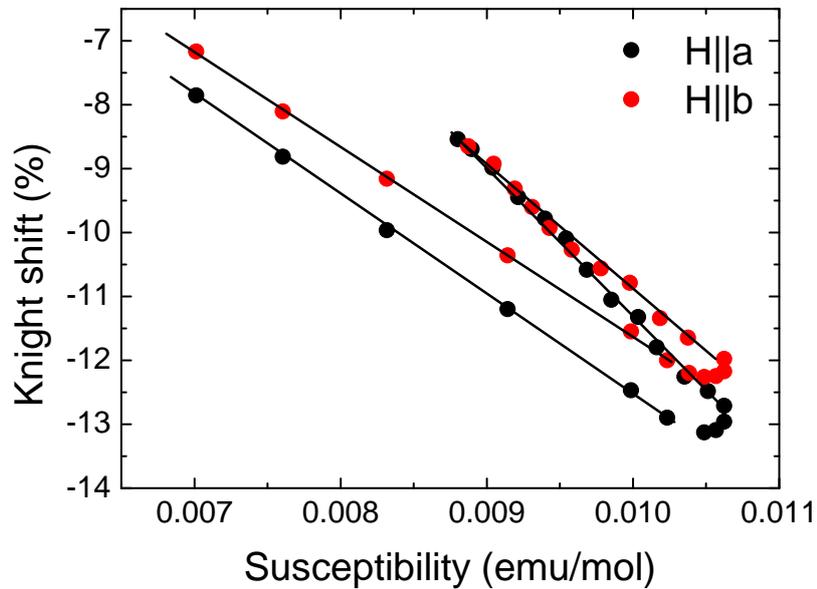


図 42: $H||a[11\bar{2}0]$ と $H||b[\bar{1}100]$ の 1.5 K~70 K における Knight shift の温度依存性とバルクの磁化率 [22] を用いた K- χ プロット。

3.9.3 スピン格子緩和率 $1/T_1$

続いて図 43 にスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の 1.5 K から 40 K までの温度依存性を示す。これらの内、10 K 以上の中塗りで示しているデータに関しては Knight shift と同様にスペクトルの 2:1 分裂の信号強度の小さいピークで測定しており、10 K 以下の中抜きで示しているデータに関しては信号強度の大きいピークで測定した。これは分裂したピーク同士の重なりが低温の測定に大きく影響したためである。

まず 10 K の緩和曲線を比較してみると図 44 に示すようにエラーの範囲内で高温側と低温側のデータはほとんど同じ値を示しており、 $1/T_1$ のピーク依存性はほぼないことがわかる。このことからこの手法による物性評価への影響はほぼないといえる。

温度依存性に着目すると、20 K 以上では $1/T_1 \propto \text{const.}$ で局在描像に従う振る舞いであり、5 K 以下の低温領域で $1/T_1 T \propto \text{const.}$ のフェルミ液体描像に従う振る舞いを示している。これは 3.8.2 節で紹介したような典型的な重い電子系物質の振る舞いである。

もう少し詳しく見ていくと、20 K 以上の高温領域では $H\parallel a$ と $H\parallel b$ は図 45 に示すようにエラーの範囲を超えて異方的振る舞いを示している。その後、降温に従って $H\parallel b$ は 20 K で、 $H\parallel a$ は 10 K で $1/T_1 \propto \text{const.}$ から外れていく。この時 $H\parallel a$ と $H\parallel b$ で $1/T_1 \propto \text{const.}$ から外れる温度が異なっているのは前節で述べたように Pt サイトの最隣接 U サイトが異方的なためであると解釈できる。この $1/T_1$ の結果は局所描像から遍歴描像へのクロスオーバーが 10 K ~ 20 K で生じていることを意味しており、コヒーレント近藤温度 T^* は約 10 K にあるといえ、磁化率や Knight shift から求めた近藤温度 T_K と矛盾しない。そして最終的に 5 K 以下で等方的なフェルミ液体に落ち着く。中性子散乱で面内反強磁性が現れるとされている T_N で面内反強磁性秩序が起きれば、低エネルギー励起にエネルギーギャップが生じるため、 $1/T_1$ は T_N 以下で大きく抑制されるはずである。しかしこのような振る舞いが見られないことは、静的秩序の存在を否定する結果であると言え、スペクトルや Knight shift の実験結果と矛盾しない。また、異方的反強磁性ゆらぎの増大なども確認されなかった。よって Knight shift と $1/T_1$ 双方の結果から、面内反強磁性は SBF の起源であるとは考えづらいといえる。

3.10 実験結果 (超伝導相)

この節では、35 mK から 300 mK までの $^{195}\text{Pt-NMR}$ の実験結果を示し、 UPt_3 の超伝導相の電子状態の議論を行う。

3.10.1 $^{195}\text{Pt-NMR}$ スペクトルと Knight shift

図 46, 47 に $H\parallel a[11\bar{2}0]$, $\parallel c[0001]$ それぞれにおける $^{195}\text{Pt-NMR}$ スペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても線幅の誤差は $\sim \pm 10$ kHz 程度で異常は確認されず、先行研究の低磁場領域の

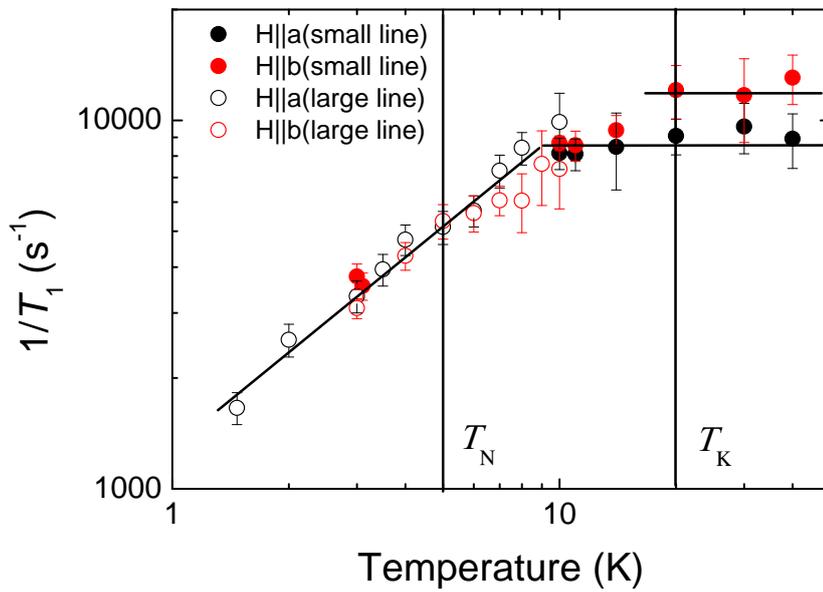


図 43: $H||a[11\bar{2}0]$ と $H||b[\bar{1}100]$ における $1/T_1$ の温度依存性。10 K 以上においては 2:1 に分裂したスペクトルの強度が小さい方、10 K 以下は強度が大きい方で測定している。

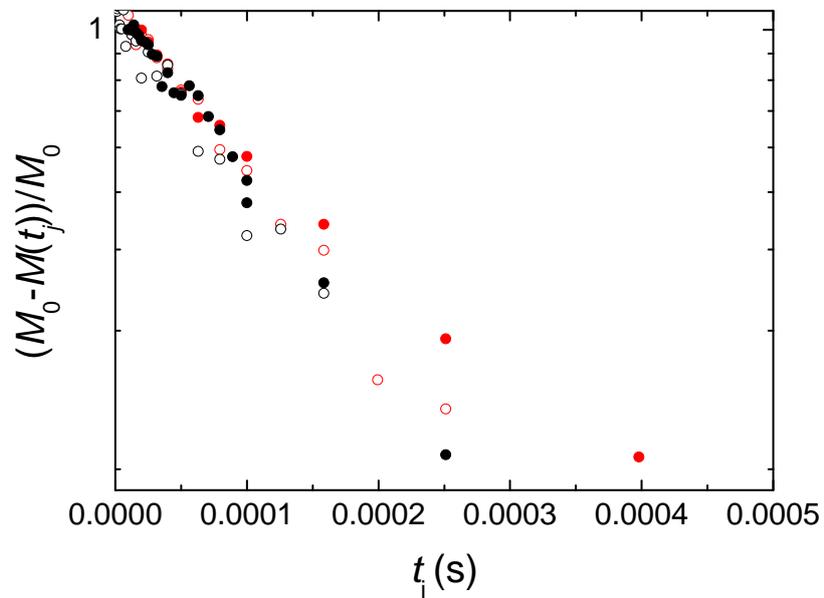


図 44: 10 K における $H||a[11\bar{2}0]$ と $H||b[\bar{1}100]$ における緩和曲線。中塗りは 2:1 に分裂したスペクトルの強度が小さい方、中抜きは強度が大きい方で測定している。

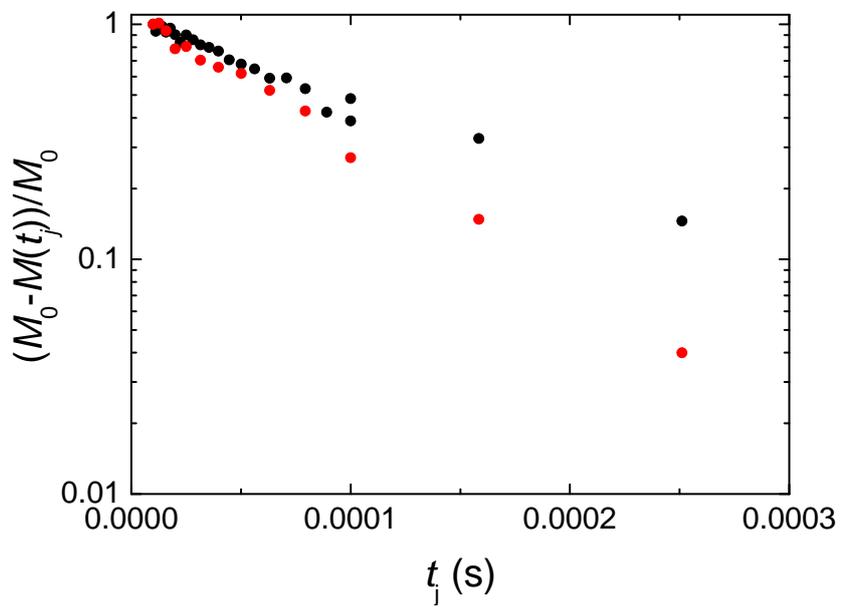
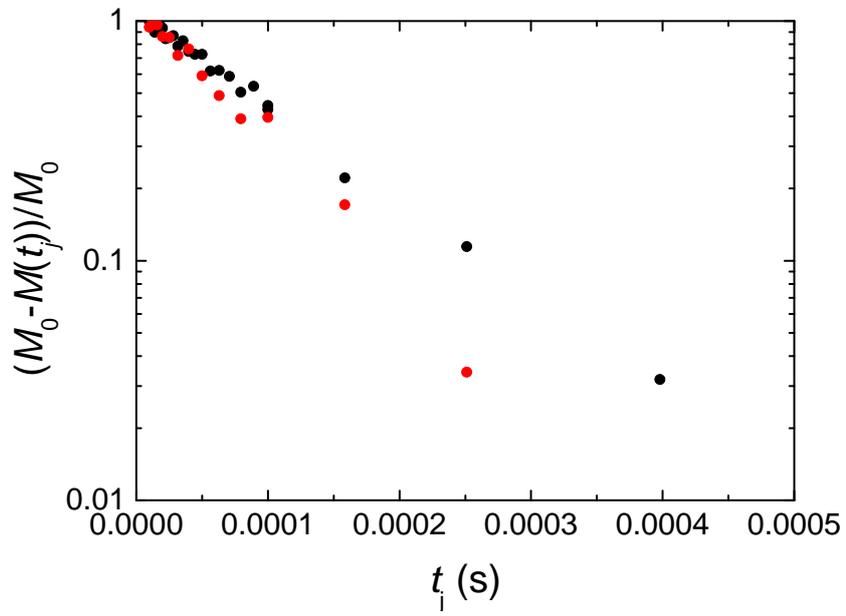


図 45: 20 K と 40 K における $H \parallel a[11\bar{2}0]$ と $H \parallel b[\bar{1}100]$ における緩和曲線。

結果を再現する形となった [28]。

図 48 に式 (37) を用いて計算した Knight shift の温度依存性を 35mK までの温度領域で示す。 $H\parallel a$ と $H\parallel c$ のいずれにおいても磁化で報告されているピーク効果の領域内で測定している。こちらも T_c をまたいでの変化は見られず、先行研究の低磁場領域と同様の振る舞いである [28]。

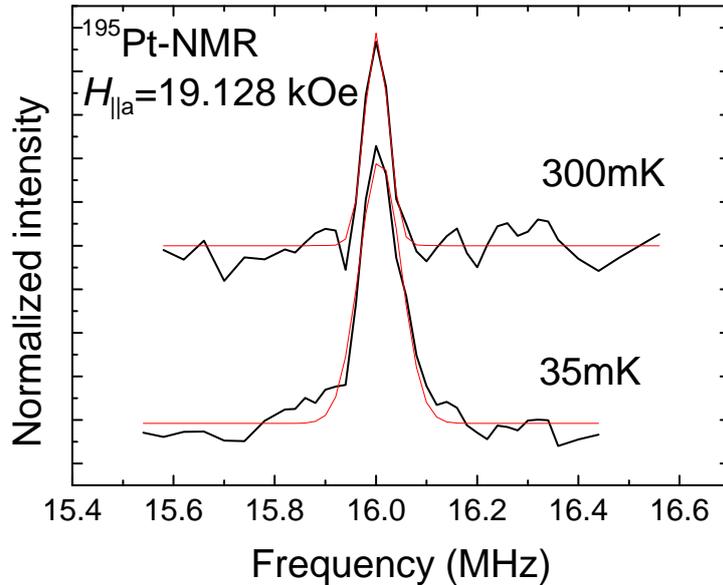


図 46: UPt_3 の $H\parallel a$ の 35 mK と 300 mK におけるスペクトル

3.10.2 $H\parallel c$ のスペクトルに対する反磁性効果の補正

本研究では 3.8.8 で紹介したように London 方程式より見積もった内部磁場を用いた補正を本研究の実験結果並びに先行研究の実験結果 [28, 71] に適用し、以降の議論に用いている。 $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ 、 $\xi = 125 \text{ \AA}$ 、 $H_0 = 2.3 \text{ kOe}$ を式 (136) に導入し計算した内部磁場の分布および各磁場における反磁性効果を補正した ^{195}Pt -NMR スペクトルを図 49 に示す。これを見ると高磁場になればなるほど反磁性効果が弱まっていくことが分かる。今回の実験領域である $H = 17.3 \sim 18.2 \text{ kOe}$ においては、反磁性効果の線幅や Knight shift への影響がそれぞれ $\sim 0.3 \text{ kHz}$ と $\sim 0\%$ とほとんど無視できるため、反磁性効果を含めても T_c をまたいでの変化は存在しないといえる。

先行研究を含めた反磁性効果 $K_{\text{dia}}(H)$ を考慮した $H\parallel c$ の Knight shift の T_c からの減少幅 $\Delta K(H) = K_{\text{N}}^{\text{obs}}(H_{c2}) - K_{\text{SC}}^{\text{obs}} - K_{\text{dia}}(H)$ の温度依存性を図 50 に示す。これらの値は図 49(b) のピーク位置 (S 点) から見積もっている。

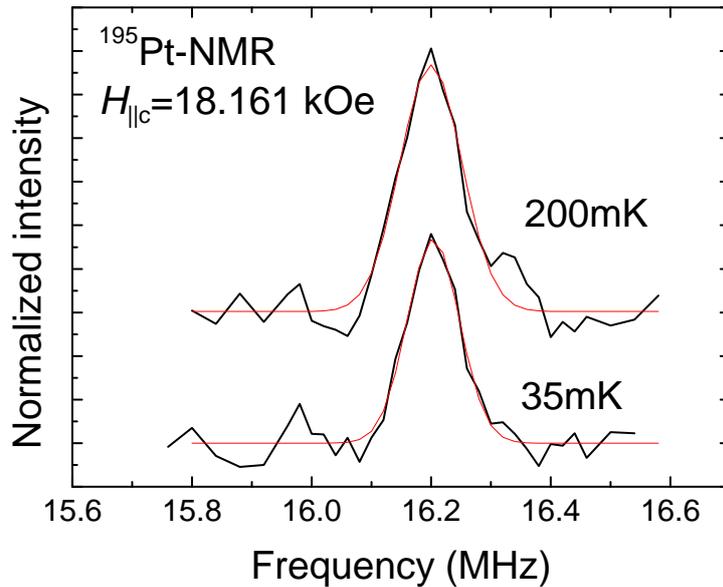


図 47: UPt_3 の $H\parallel c$ の 35 mK と 200 mK におけるスペクトル

3.10.3 $H\parallel c$ におけるピーク効果の議論

J. A. Sauls *et al.* は UPt_3 の図 18 に見られる H_{c2} の異方性の起源は強い SOI による d ベクトルが $d\parallel c$ に固定されており、パウリ効果が $H\parallel c$ においてのみ働くためであると説明している [36]。既に述べたように、 UPt_3 においては磁化曲線の H_{c2} 近傍の領域においてピーク効果と呼ばれるヒステリシスが観測されており、一般にパウリ効果による一次転移ではないかと考えられている [72, 73]。この現象は UPd_2Al_2 や CeCoIn_5 などのスピン重項超伝導体においても観測されており [10, 12]、それに起因すると思われる異常が NMR スペクトルに観測されている [74, 75]。この節ではもしこれらと同様のパウリ効果に起因する現象が UPt_3 の $H\parallel c$ においても生じていると仮定した場合のスペクトルの線幅への影響について議論する。

まず今回測定した $H\parallel c$ 方向の磁場の大きさは図 48(b) の挿入図に示すようにピーク効果が観測された領域内部である。ピーク効果の NMR スペクトルへの影響は UPd_2Al_2 においては T_c をまたいで ~ 12 kHz の線幅の増大、 CeCoIn_5 においては 30 G つまり ~ 28 kHz 程度の線幅の増大がそれぞれ報告されている。すでに述べたように H_{c2} 近傍での反磁性効果はほとんど無視できるため、これらの全てがピーク効果による影響であるとされている [74, 75]。これを UPt_3 の NMR スペクトルへの影響に換算するには、マクロな磁化とミクロな内部磁場を繋ぐ物理量である超微細結合定数 A_{hf} の大きさを比較するのが一般的である。 UPd_2Al_2 と CeCoIn_5 、 UPt_3 それぞれにおいてピーク効果が観測された方向の $A_{\text{hf}}^{\text{spin}}$ はそれぞれ ~ 3.6 kOe/ μ_B 、 ~ 12.1 kOe/ μ_B 、 ~ -70.8 kOe/ μ_B と報告されている [76, 77, 27]。これらの比を用いて UPt_3 のスペクトルへのピーク効果の影響を見積もると、おおよそ 164 \sim 240 kHz 程度の線幅の増大がピーク効果によって生じる見

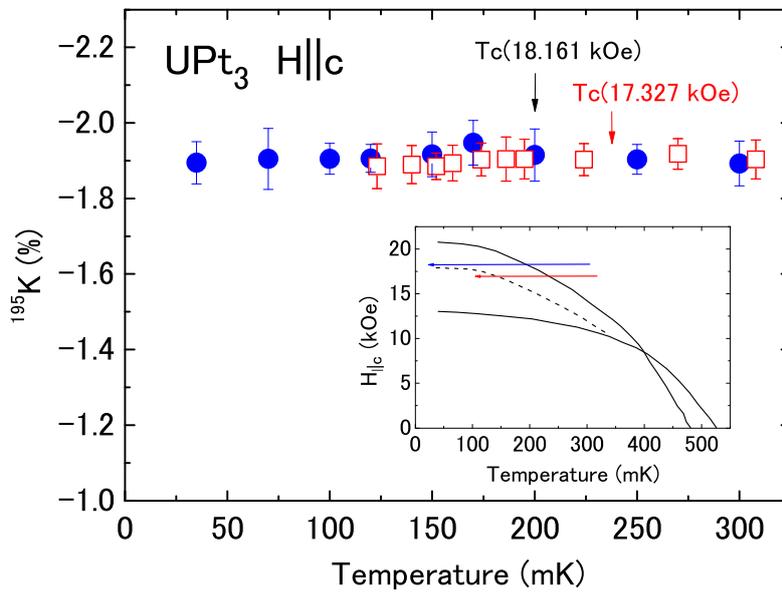
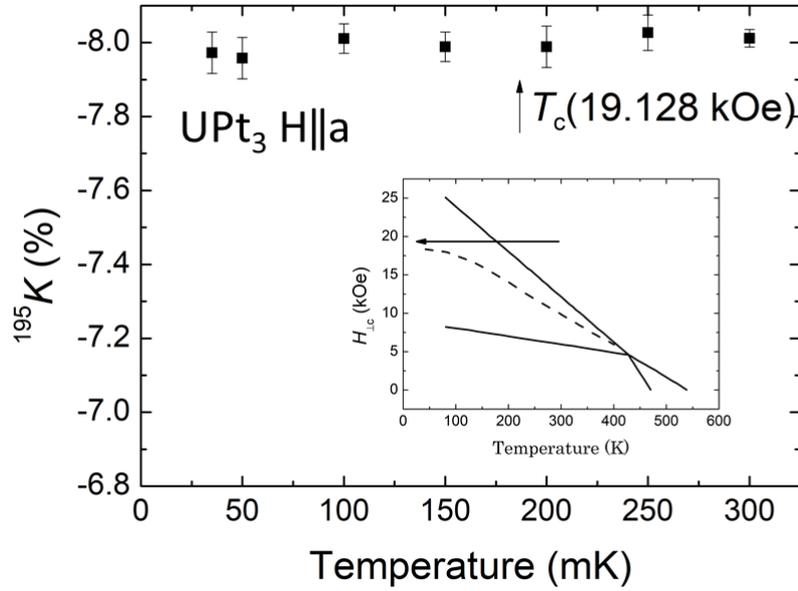


図 48: $H||a$ と $H||c$ のスペクトルのピーク位置から計算した Knight shift の温度依存性。挿入図は測定領域。

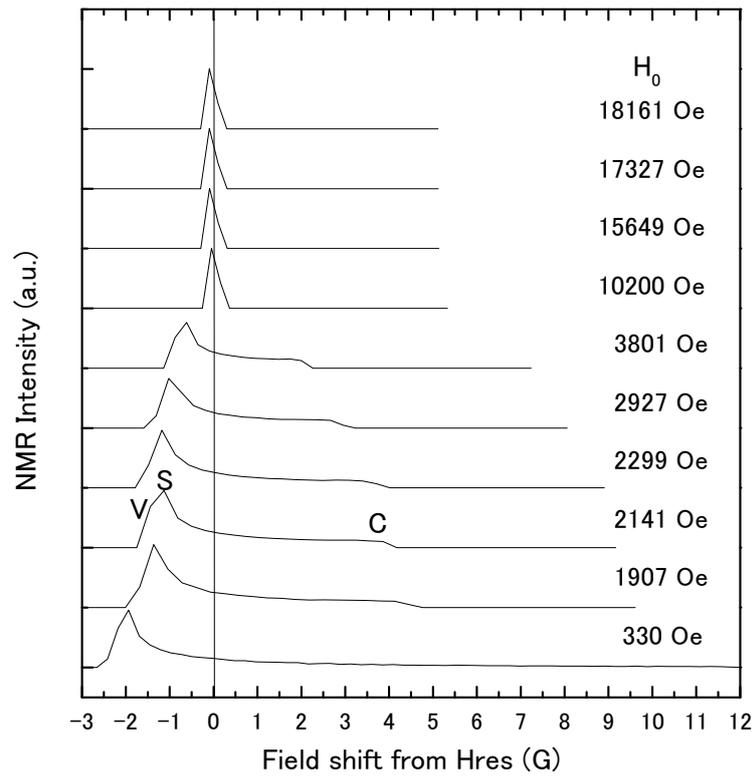
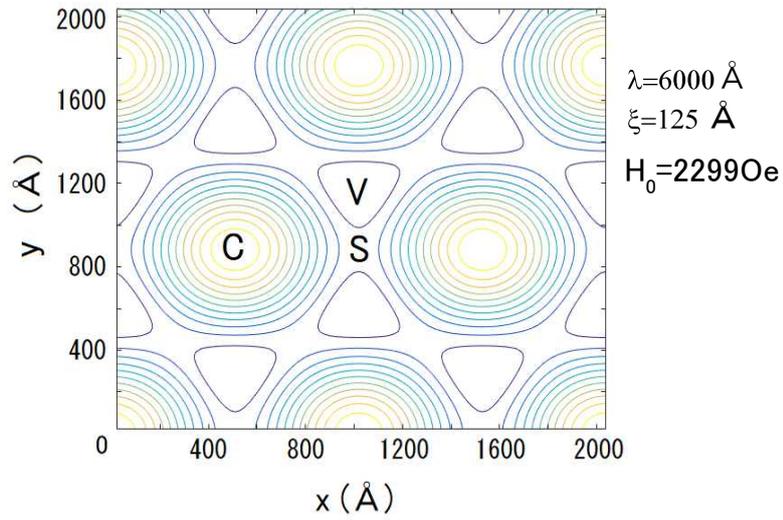


図 49: (a) $H_0 = 2.3 \text{ kOe}$ における内部磁場の分布および (b) 反磁性効果を考慮した NMR スペクトルの形状。図中の C, V, S はそれぞれ渦糸の中心、三角格子の中心、渦糸間の中間地点である。

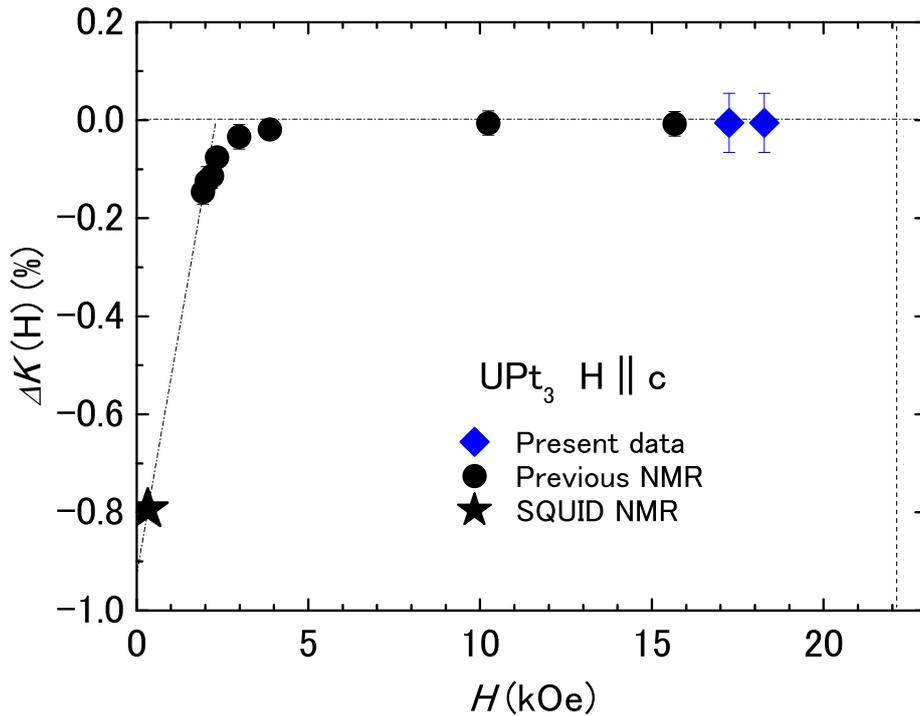


図 50: 反磁性効果を考慮した $H \parallel c$ の ΔK の温度依存性。

込みである。しかしそのような線幅の増大は図 47 において確認されておらず、 UPt_3 の磁化曲線に見られるピーク効果はの起源は UPd_2Al_3 や $CeCoIn_5$ とは異なり、パウリ効果に由来するものではない可能性が大きい。この結果は J. A. Sauls *et al.* が主張するような強い SOI による $d \parallel c$ の固定が UPt_3 において生じていない可能性を示している。

3.10.4 超伝導相における $H \parallel c$ の Knight shift の磁場依存性

ここでは本研究で得られた H_{c2} 近傍の実験結果と先行研究の低磁場領域の実験結果 [28, 71] を統合した Knight shift の $H \parallel c$ 成分の磁場依存性の解析について述べる。ただし、[71] のデータは SQUID-NMR の実験結果であり、金属の ^{195}Pt 核のピーク位置との比較から見積もられた値である。

まず、 d ベクトルが強いスピン軌道相互作用を受けて $d \parallel c$ に固定されているという仮定を導入する。この場合、3.8.7 で述べた通りスピン $H \parallel c$ の磁化率がスピナー重項と同様の振る舞いを示すため、スピナー重項の場合と同様の議論を行うことが可能となる。既に述べた通り、Knight shift の磁場依存性には渦糸の中心付近の準粒子状態密度 $\rho_s^*(\epsilon_F)$ のほかにドップラー効果によって生じる残留状態密度 $\rho_{res}^*(\epsilon_F)$ の影響を考慮する必要がある。 UPt_3 においては比熱と熱伝導率の磁場依存性が測定されているため、これらの磁場依存性と比較することでドップラー効果の影響取り入れた。これは 3.3.1 節と 3.3.2 節で述べた通り、比熱と熱伝導率でドップラー効果からの寄与が異

なることを利用している。各物理量を比較するにあたってそれぞれの実験結果を H_{c2} からの減少幅で規格化している。

また Knight shift の準粒子スピン成分 K_{qp} の見積もりに関しては UPt_3 の結晶場基底状態が定まっていないため、Kramers 基底状態と非 Kramers 基底状態両方の場合を仮定して準粒子スピン磁化率 χ_{qp} を見積もり、先行研究の $A_{hf}^c \approx -70.8 \text{ kOe}/\mu_B$ [27] を用いて K_{qp} を計算した。まず Kramer 基底状態の場合は先行研究で行われた通り、 T_c 直上における電子比熱係数 γ_e から

$$\gamma_{el} = \frac{2}{3} N_A \pi^2 k_B^2 \rho^f(\epsilon_F) \tilde{\gamma} \quad (138)$$

$$\chi_c^{qp} = \frac{2}{3} N_A (\mu_{eff}^c)^2 \rho^f(\epsilon_F) \tilde{\chi}_0 \quad (139)$$

の関係を通じて見積もった。ここで $\tilde{\gamma}$ と $\tilde{\chi}_0$ は Wilson 比 R を通じて $R = \tilde{\gamma}/\tilde{\chi}_0$ の関係でつながっており、 $R = 1$ とすることで $K_{qp} \approx -3.89\%$ と見積もることができる。一方の非 Kramers 基底状態の場合は χ_{qp} を見積もる有効な関係式が存在しないため、図 50 の実験結果を $H \rightarrow 0$ に外挿した値である $\Delta K(0) \approx -0.9\%$ を K_{qp} として用いた。

上記で導入した K_{qp} を用いて、 $\Delta K(H)$ を $\delta(H) = (K_{qp} - \Delta K(H))/K_{qp}$ のように規格化した結果を比熱や熱伝導率と比較したものを図 51 に示す。

まずわかることは、Kramers 基底状態と非 Kramers 基底状態のいずれを仮定したとしても、 $H \parallel c$ の Knight shift の磁場依存性を再現することはできないことである。この結果は UPt_3 においては $d \parallel c$ の状態が実現しておらず、 d ベクトルは磁場印加によって $d \perp H$ に回転するような状態が実現していることを示している。

もう一つ注目すべき点として Kramers 基底状態を仮定した場合の実験結果を $H \rightarrow 0$ に外挿した場合かなり大きな残留項が残る点がある。今回解析に用いた SQUID-NMR の実験結果 [71] は 35 mK、35 mT で測定されたデータであるため、 $H \rightarrow 0$ の外挿を良い精度で行うことができる。 UPt_3 は結晶を組んでいるため、クーパ対が感じる SOI は弱くともゼロではない。よって十分低温・低磁場においては $d \parallel c$ であり、 $K_{qp} \rightarrow 0$ となるはずである。この K_{qp} の $H \rightarrow 0$ の外挿値が、 K - χ プロットや γ_{el} から見積もられた値より小さいことは、Kramers 二重項基底状態の振る舞いと矛盾する。つまり、 UPt_3 においては非 Kramers 基底状態に近い状態が低温で実現している可能性が高い。

3.10.5 $H \parallel c$ におけるドップラー効果のスペクトルへの影響

この節では今回測定した $H \parallel c = 18.161 \text{ kOe}$ の NMR スペクトルにおいて、上記で考慮したドップラーシフトがどのように影響するかを議論する。強い SOI の下で $d \parallel c (|S_z = 0\rangle)$ の状態が実現している場合、スピン二重項超伝導と同様の振る舞いが $H \parallel c$ において期待されることはすでに述べた。この時、NMR スペクトルには 3.8.6 と 3.8.7 で述べたような超伝導反磁性の寄与、磁束コアの準粒子の寄与、ドップラーシフトの寄与が影響する。これらの内 $H = 18.161 \text{ kOe}$ における超伝導

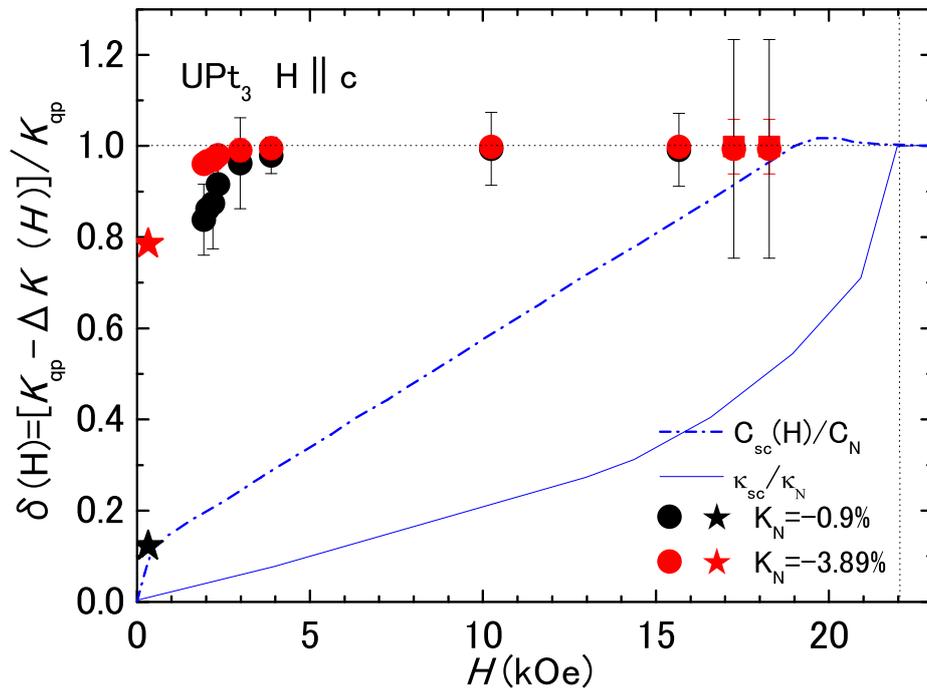


図 51: $\delta(H)$ と $C_{SC}(H)/C_N$ [49]、 $\kappa_{SC}(H)/\kappa_N$ [51] の温度依存性。それぞれ H_{c2} の値で規格化している。

反磁性効果は無視してよい。磁束コアの準粒子に関しては常伝導状態の伝導電子と同様の寄与をするため T_c 以上と同様に 16.2 MHz にピークを持つ。一方でドップラーシフトの寄与に関しては図 51 の 18.161 kOe における比熱と熱伝導率の差から $\sim 50\%$ と見積もられる。非 Kramers 基底状態の場合 $K_{qp}(0) = 0.9\%$ なので、 $K_{Doppler} = -0.45\%$ となる。この $K_{Doppler}$ が生み出す内部磁場を式 (136) に代入することで図 52 の赤破線のようなスペクトルが $d\parallel c$ において実現することが予想される。一方で図 52 の青破線は $d\perp c$ を仮定した場合のスペクトルの形状であり、既に述べた通り $d\perp c$ ではクーパー対スピンも準粒子スピンと同様に内部磁場を発生させるため、常伝導状態のスペクトルと全く同じ形状をしている。この結果は UPt₃ の H_{c2} 近傍においては $d\parallel c(|S_z = 0\rangle)$ ではなく $d\perp c(|S_z = \pm 1\rangle)$ の状態が実現していることを示している。

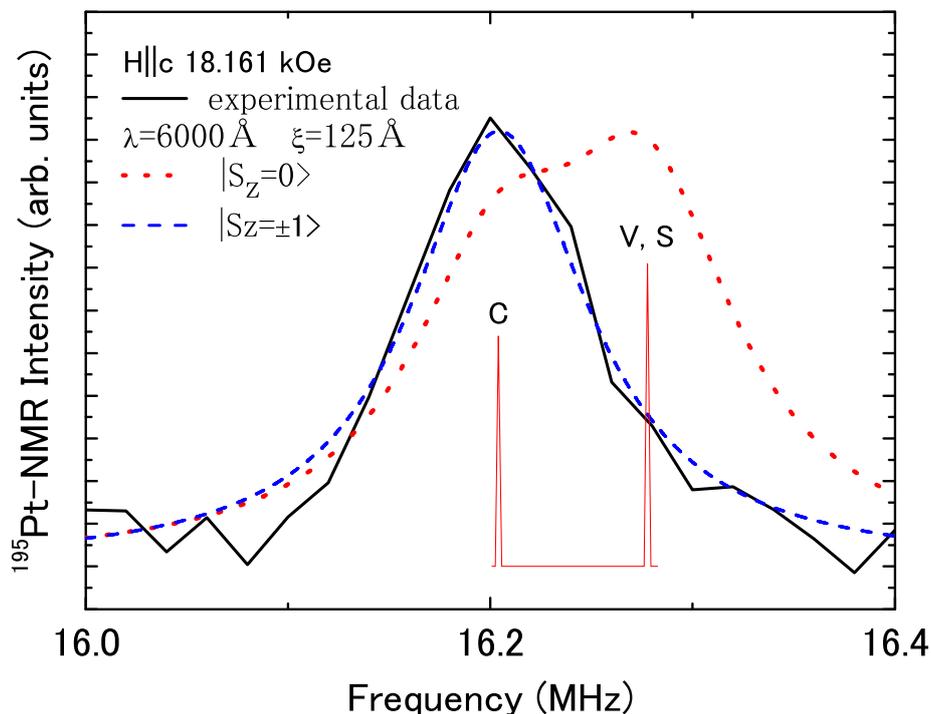


図 52: 非 Kramers 基底状態を仮定した場合の NMR スペクトルのシミュレーション結果。実線は 35 mK の実験結果、赤破線は $d\parallel c$ 、青破線は $d\perp c$ それぞれの場合のシミュレーション結果。

3.11 本章のまとめ

(a) 反強磁性ゆらぎ

1.5 K から 10 K における ^{195}Pt -NMR のスペクトルや Knight shift の温度依存性に T_N での顕著な変化が観測されなかったことから、先行研究の中性子散乱で予想されるような面内反強磁性秩序は存在しないことが分かった。一方で、 $1/T_1$ の温度依存性からも $T_N = 5$ K を境とする異方的

ゆらぎの増大は確認されず、従来の超伝導モデルで、ゼロ磁場における超伝導 2 段転移のよりどころとなっている、面内の 6 回対称性を破る Symmetry Breaking Field の存在は磁気的な起源では期待できないことが判明した。残る SBF の可能性として、は六方晶から三方晶への結晶の対称性の低下があり得る。

(b) クーパー対のスピン-軌道相互作用 (SOI)

35 mK から 300 mK における $H \parallel c[0001]$ の ^{195}Pt -NMR スペクトルの形状や Knight shift の温度依存性から、 UPt_3 においては強い SOI によってクーパー対が $\mathbf{d} \parallel c (S_z=0)$ に固定されていることで予想される振る舞いが確認されず、このことから UPt_3 の超伝導状態においてはクーパー対の感じる SOI が弱い状態が実現していると考えられる。このことは、超伝導 B 相における秩序変数の縮退が、軌道成分ではなくスピン成分によってもたらされている、K. Machida *et al.* のモデル [51, 61] を支持する。

(c) 結晶場基底状態

超伝導相における最低温の Knight shift の磁場依存性を解析した際の $H \rightarrow 0$ の残留項の違いから、 UPt_3 においては非 Kramers 基底状態に近い状態が実現している可能性が高いことが分かった。

以上をまとめると、 UPt_3 の超伝導秩序変数は弱い SOI のもと、スピン部分に縮退を持つ超伝導が、特異な多重超伝導相を生み出していると考えられる。しかし一方で、ゼロ磁場の 2 段転移を引き起こす SBF が従来考えられてきた磁気的な起源になく、結晶の対称性が六方晶から三方晶に落ちる影響だとすると、可能な秩序変数の表記が図 3 の D_{6h} 群表記から、図 7 の D_{3h} 群表記となる。この場合、2 次元表現は E_{1u} と E_{2u} の線形結合で表される E_u 表現となり、 E_u 対称性を持つ軌道状態による弱い SOI の秩序変数が実現していると考えられる。また、結晶場基底状態に関しても、S. Yotsuhashi *et al.* が指摘するような非 Kramers 基底状態による異常フェルミ液体状態が UPt_3 で実現している可能性を支持するものであり [66]、これまで Kramers 基底状態の通常フェルミ液体描像を仮定して行われてきた、 UPt_3 の実験結果の解釈を再考する必要性を示すものである。

表 7: D_{3h} 群で可能な $d(\mathbf{k})$

| 既約表現 | $d(\mathbf{k})$ |
|----------|--|
| A_{1u} | $k_x(k_x^2 - 3k_y^2)$ |
| A_{2u} | $k_y(3k_x^2 - k_y^2), k_z^3, k_z(k_x^2 + k_y^2)$ |
| E_u | $[k_x k_z^2, k_y k_z^2], [k_x k_y k_z, k_z(k_x^2 - k_y^2)],$ $[k_x(k_x^2 + k_y^2), k_y(k_x^2 + k_y^2)]$ |

4 CDW と共存する超伝導体 LaPt_2Si_2

本章では、電荷密度波 (CDW) との共存が期待されている超伝導体 LaPt_2Si_2 に対する NMR 研究の結果について議論する。

4.1 研究背景

鉄系超伝導体や重い電子系超伝導体などにみられる 122 構造は、その大部分は ThCr_2Si_2 型の構造 (空間群 $I4/mmm$) をとる [2, 6]。一方で、122 構造にはもう一つ CaBe_2Ge_2 型構造 (空間群 $P4/nmm$) が存在し、こちらでは ThCr_2Si_2 型では見られない超伝導と電荷密度波 (CDW) の共存現象が報告されている [78, 79]。中でも LaPt_2Si_2 は RPt_2Si_2 ($R=\text{La, Pr, Nd}$) 系において最大の CDW 転移温度 ($T^* = 112 \text{ K}$) を示し、その後 $T_c = 1.8 \text{ K}$ において超伝導転移を示すことが報告されており [80]、その CaBe_2Ge_2 型の結晶構造が超伝導と CDW の共存機構に関係していると考えられている。 ThCr_2Si_2 型と CaBe_2Ge_2 型それぞれの結晶構造を図 53 に示す。 ThCr_2Si_2 型においては伝導層が [X-T-X] 層のみなのに対して、 CaBe_2Ge_2 型は対称性の異なる 2 種類の伝導層 ([X-T-X] 層と [T-X-T] 層) を有しており、 RT_2X_2 においてどちらの層で CDW や超伝導が生じるのか、またその共存機構などは未だ実験的に確かめられていない。というのも、 CaBe_2Ge_2 型物質に関しては未だ単結晶育成の報告例が少なく、多結晶試料を用いた実験報告は多数存在するものの [79, 81]、単結晶を用いた微視的実験結果はあまりないためである。 LaPt_2Si_2 も発見当初は [Si-Pt-Si] 層と [Si-Pt-Si] 層 (以下 Pt1 層、Pt2 層と呼称) のそれぞれで超伝導と CDW が生じている実空間の共存であると考えられてきた [80]。しかしその後に行われた第一原理バンド計算によって Pt1 層内で超伝導と CDW が共存している可能性が示された [82, 83]。これを実験的に確認するには 2 種類の伝導層の電子状態を分離して測定可能な実験を行う必要がある。そこで本研究では、共同研究者の光田暁弘氏より提供して頂いた単結晶 LaPt_2Si_2 に対して、原子核周りの局所磁場を測定可能な核磁気共鳴法 (NMR) を用いて、各伝導相における各原子位置の局所電子状態を分離して測定した。

4.2 電荷密度波 (CDW)

ここでは低次元導体特有の秩序状態の一つである電荷密度波 (CDW) の発現機構などを参考文献 [84] を基に紹介する。

4.2.1 低次元導体の伝導電子系

結晶中の伝導電子の波動関数は自由電子のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (140)$$

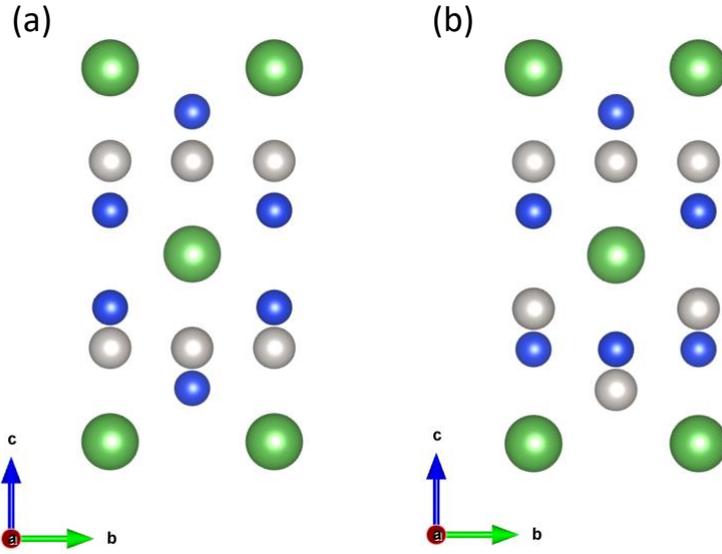


図 53: (a)ThCr₂Si₂ 型と (b)CaBe₂Ge₂ 型の RT_2X_2 の結晶構造。緑、白、青色の球はそれぞれ R 、 T 、 X 原子。

に格子定数 a の格子系の周期ポテンシャル

$$V_{\mathbf{K}}(\mathbf{x}) = V_{\mathbf{K}}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \quad (141)$$

を摂動として導入することで、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (142)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \quad (143)$$

のブロッホ波を用いた形で得られる。ここで \mathbf{K} は逆格子ベクトルである。この時電子系の固有エネルギーは

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_{\mathbf{K}}| \quad (144)$$

のように $\mathbf{k} = \mathbf{K}$ の第一ブリルアンゾーン境界にエネルギーギャップを生じさせる。電子系のフェルミ波数 k_F が丁度ゾーン境界にある $\pm k_F = \pm K/2$ ような場合はこのエネルギーギャップの形成によって電子系のエネルギーは $|V_{\mathbf{K}}|$ だけ低下するため絶縁体が低温で安定化する。一方で、金属のように k_F がゾーン境界にない場合でも、密度波を形成することで $\mathbf{Q} = 2\mathbf{k}_F$ の周期ポテンシャル $V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{x}) = V_{\mathbf{Q}}e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{x}}$ を導入し、新たなブリルアンゾーンギャップを形成することで伝導電子系のエネルギーを下げるができる。特に、一次元導体においては $\mathbf{Q} = 2\mathbf{k}_F$ の周期にすべてのフェ

ルミ面が存在する (図 55(a))。そのため $V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{x})$ のポテンシャルの導入によって、すべてのフェルミ面がエネルギーギャップを開くことになり、大きなエネルギー利得が電子系に生じる。このような状態をネスティングの大きなフェルミ面と言い、一次元導体においてはフェルミ面の大きなネスティングによって低温で金属状態が不安定になるパイエルス不安定性が生じ、 $|\mathbf{Q}| = 2k_{\text{F}}$ の密度波が電子系に形成される。一方で、二次元や三次元導体においては、図 55(b),(c) に示すように、フェルミ面のネスティングが比較的小さく、フェルミ面の一部にしかエネルギーギャップが生じない。それゆえ、単一の \mathbf{Q} による $V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{x})$ では電子系のエネルギー利得はそれほど大きくなるらない。

このフェルミ面のネスティングの度合いは、密度応答関数 (分極関数) $\chi(\mathbf{Q})$ と呼ばれる物理量で定義され、 $V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{x})$ を与えた際の電子密度 $\rho(\mathbf{x})$ の応答 $\rho(\mathbf{x}) = -\chi(\mathbf{Q})V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{x})$ で与えられる。 $\chi(\mathbf{Q})$ の具体的な形は

$$\chi(\mathbf{Q}) = -\frac{1}{N_{\text{A}}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - f_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - E_{\mathbf{k}}} \quad (145)$$

であらわされる。 $T = 0$ における一次元、二次元、三次元導体それぞれの $\chi(\mathbf{Q})$ の $|\mathbf{Q}|$ 依存性を図 56 に示す。一次元では $|\mathbf{Q}| = 2k_{\text{F}}$ で大きな発散を示し、次元が大きくなるにつれて $|\mathbf{Q}| = 2k_{\text{F}}$ の発散は抑制されていく。この発散は電子系の不安定性の大きさを示しており、発散が大きいほどフェルミ面のネスティングは大きい。つまり一次元が最もフェルミ面のネスティングが大きく、二次元、三次元となるにつれてネスティングが小さくなっていくことが分かる。

これだけを踏まえると現実の物質は三次元導体であるため、フェルミ面のネスティングは小さいことが予想される。しかし、図 55 と図 56 をよく見比べると、二次元導体における円筒状のフェルミ面の形状が、わずかでも一次元の面状のフェルミ面に近づくともネスティングが大きくなり、 $|\mathbf{Q}| = 2k_{\text{F}}$ の不安定性が現れることが分かる。現実の物質においては異方的な p, d, f バンドがフェルミ面を形成している場合もあり、図 55(c) のように等方的ではなく、図 55(d) のような複雑な形状をした異方的フェルミ面が形成されている場合がある。その中でわずかでも面状のネスティングが存在しさえすれば、 $\chi(\mathbf{Q})$ が $|\mathbf{Q}| = 2k_{\text{F}}$ で最大値をとることは十分ありうる。実際、準二次元物質である MX_2 (M : 遷移金属, X : S, Se) や RT_2X_2 (R : Ca, Sr, Ba, 希土類, T : 遷移金属, X : As, Si, など) においては実際に面状のネスティングに起因する密度波の形成が低温で報告されている [85, 86, 87, 83]。

また $\chi(\mathbf{Q})$ の温度依存性に関しては図 57 に示すような線形近似を用いて計算すると、 $\varepsilon_k = \varepsilon_{\text{F}} + \delta\varepsilon$ 、 $\varepsilon_{k+2k_{\text{F}}} = \varepsilon_{\text{F}} - \delta\varepsilon$ となる。この時、 f_k を波数 k の電子のフェルミ分布関数として、

$$f_{k+2k_{\text{F}}} - f_k = \frac{1}{\exp(-\varepsilon\beta) + 1} - \frac{1}{\exp(\varepsilon\beta) + 1} \quad (146)$$

$$= \tanh \frac{\varepsilon\beta}{2} \quad (147)$$

となるため、

$$\chi(2k_{\text{F}}, T) = \frac{\rho^*(\varepsilon_{\text{F}})}{2V} \int_0^{\varepsilon_{\text{B}}\beta/2} \frac{\tanh x}{x} dx \quad (148)$$

$$= \frac{\rho^*(\varepsilon_{\text{F}})}{2V} \ln \frac{1.14\varepsilon_{\text{B}}}{k_{\text{B}}T} \quad (149)$$

のようになり、 $\chi(2k_F, T)$ は $T \rightarrow 0$ で対数的に発散し、低温ではパイエルス不安定性が電子系に現れる。

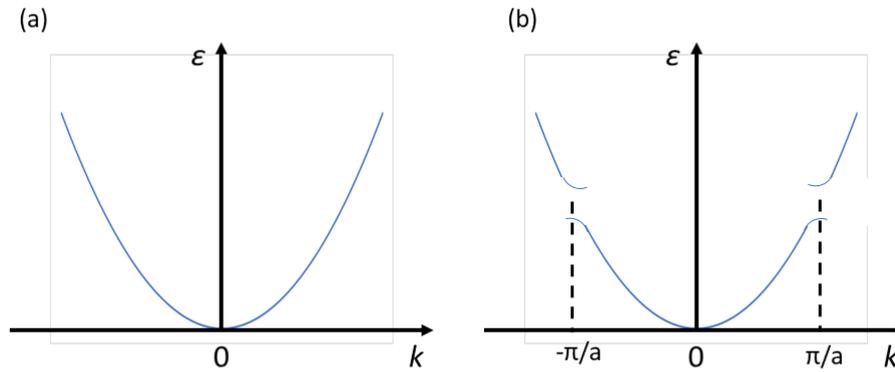


図 54: (a) 自由電子と (b) 結晶格子中の伝導電子のエネルギー分散関係。

4.2.2 電荷密度波 (CDW) とスピン密度波 (SDW)

前節では伝導電子に働く相互作用は考えなかった。しかし実際の物質内においては伝導電子に対して様々な相互作用が働いている。ここでは電子-格子相互作用と電子間のクーロン相互作用がそれぞれ支配的な系の場合、低温でどのような密度波が形成されるかについて述べる。

まず電子-格子相互作用が支配的な系から考える。簡略化のため一次元系、格子点に伝導電子1つずつを仮定し、電子間相互作用は無視する。この場合、 $V(\mathbf{Q})$ の起源は電子-格子相互作用を通じた格子の周期的歪みによって生じるため、格子系に歪みエネルギー損失が生じる。周期的格子歪みを

$$u = u_Q \cos(Qx) \quad (150)$$

とすると、これによる周期ポテンシャルは

$$V = V_Q \cos(Qx) = gu_Q \cos(Qx) \quad (151)$$

となる。ここで g は電子-格子相互作用の強さである。これにによって伝導電子には $\rho_Q = -\chi(Q)V_Q$ の密度波が生じる。この周期的格子歪みと伝導電子の密度波の混成波が電荷密度波 (CDW) と呼

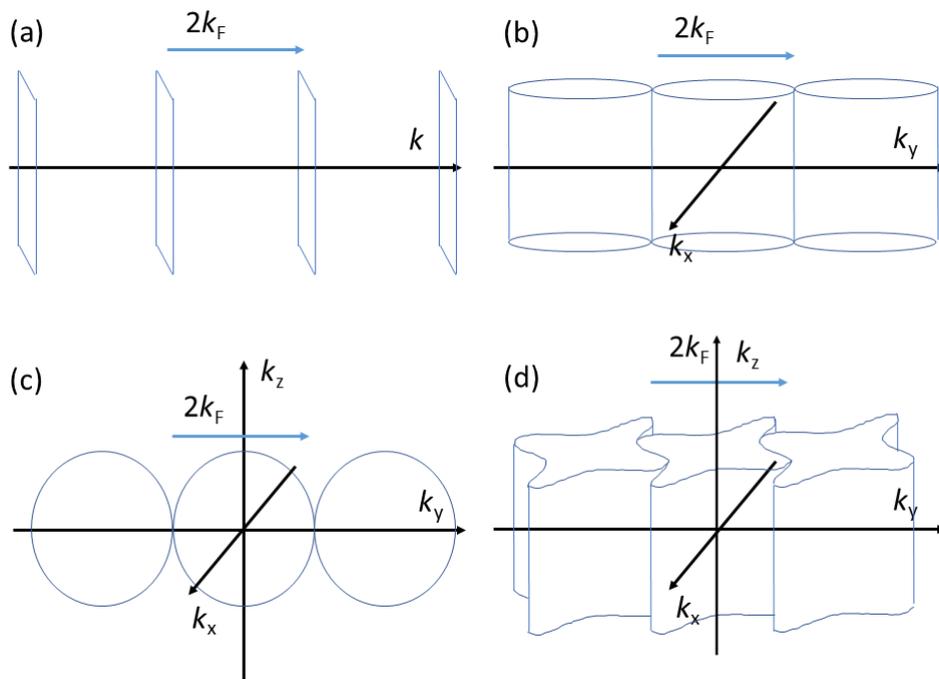


図 55: (a) 一次元、(b) 二次元、(c) 三次元導体中における等方的なフェルミ面。(d) は準二次元導体中の異方的フェルミ面。

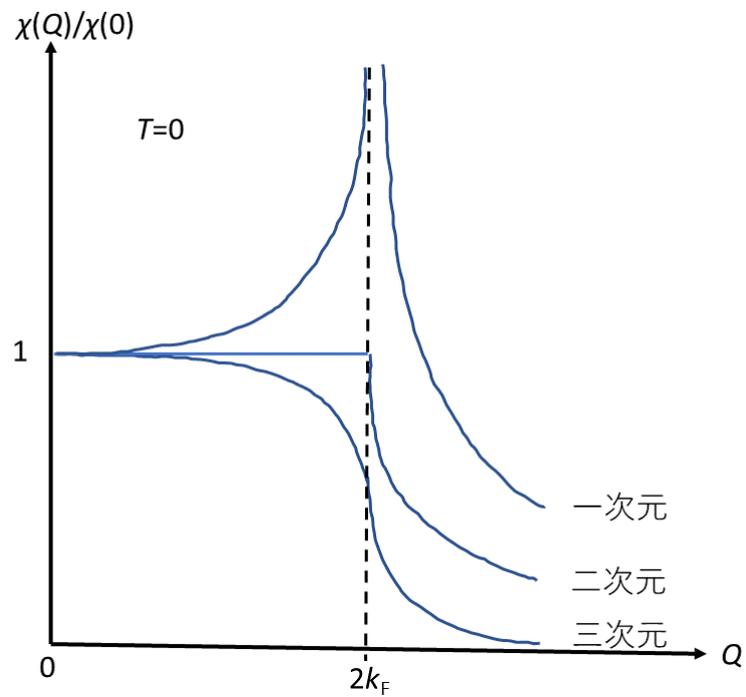


図 56: (a) 一次元、(b) 二次元、(c) 三次元単純立方格子の導体における $\chi(Q)$ の $|Q|$ 依存性。

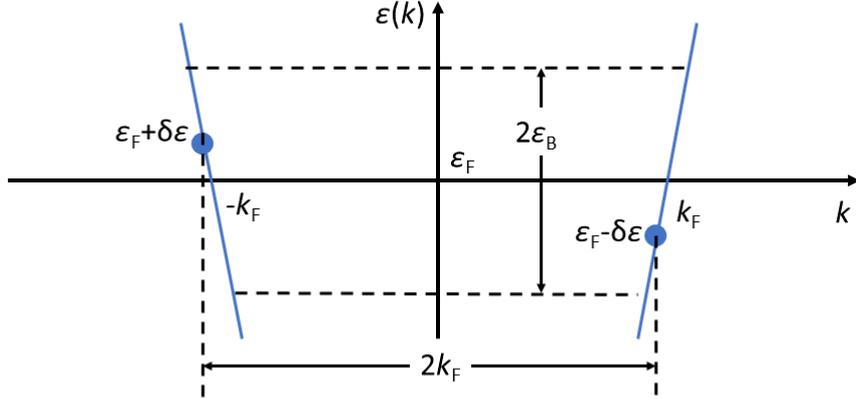


図 57: フェルミ面近傍での線形近似の概略図

ばれる。図 58(a) に示すように CDW は↑スピンと↓スピンの電子の密度波の位相が一致している非磁性秩序である。この時、周期的格子歪みによるエネルギー損失は

$$\delta U = \frac{1}{2} c \langle u \rangle^2 \quad (152)$$

である。ここで c は格子系の固さである。 $Q = 2k_F$ の周期ポテンシャルを摂動として取り入れた電子系のエネルギーは

$$\varepsilon_k^\pm = \frac{1}{2} \{ (\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k+Q}^0) \pm \sqrt{(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k+Q}^0)^2 + 4|V_Q|^2} \} \quad (153)$$

なので、ギャップ形成によるエネルギー利得は

$$\delta K = \sum_k \varepsilon_k^\pm f(\varepsilon_k^\pm) - \sum_k \varepsilon_k^0 f(\varepsilon_k^0) \quad (154)$$

である。 $T = 0$ においては $f(\varepsilon_k^\pm) = 0$ なので、

$$\delta K = \rho^*(\varepsilon_F) \int_0^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}) d\varepsilon \quad (155)$$

$$= \frac{\rho^*(\varepsilon_F)}{2} \left[\varepsilon_F^2 - \left\{ \varepsilon_F \sqrt{\varepsilon_F^2 + \Delta^2} + \Delta^2 \ln \frac{\varepsilon_F + \sqrt{\varepsilon_F^2 + \Delta^2}}{\Delta} \right\} \right] \quad (156)$$

となる。ここで $\Delta = |V_Q| = 2gu_Q$ はフェルミ面のエネルギーギャップである。 $\delta K - \delta U$ は $\Delta \neq 0$ で極小値を持つので、 $T = 0$ ではフェルミ面にエネルギーギャップが生じる。これをパイエルズ転移と呼び、格子系の $q = 2k_F$ 歪みをパイエルズ歪みと呼ぶ。

一方で、電子間相互作用が支配的な場合は↑の電子密度と↓の電子密度の間に大きなクーロン斥力が働く。それによって図 58(b) のように $q = 4k_F$ の↑スピンの密度波と↓スピンの密度波がそれぞれ逆位相で秩序するスピン密度波 (SDW) と呼ばれる秩序が形成される。この時全体として電荷分布はフラットのままだので格子の歪みはほとんど発生しない。SDW は本研究と直接関係しないため詳細は割愛する。

4.2.3 電荷密度波 (CDW) の分類

電荷密度波はその観測される波数 q と結晶の逆格子ベクトル G との関係によって 3 種類に分類される。CDW 波数 q が逆格子 G と $q = nG$ (n :整数) の関係を持つ場合、その CDW は整合 CDW (Commensurate CDW) に分類される。反対に $q \neq nG$ の場合、その CDW は不整合 CDW (Incommensurate CDW) に分類される。また n が整数値に近い場合は整合 CDW と不整合 CDW 両方を部分的に有する半整合 (Discommensurate CDW, DCCDW) が出現することも報告されている [88]。図 59 にこれらの模式図を示す。

これらの違いは電子-格子相互作用の大きさに由来すると考えられている。CDW は電子-格子相互作用を媒介として生じる $|q| = 2k_F$ の秩序状態であるが、この電子-格子相互作用が非常に大きい場合、伝導電子は格子位置に強く束縛され、密度波ももとの格子の周囲にピン止めされ、 $q = nG$ の CDW となる。逆に電子-格子相互作用がそれほど大きくない場合はそのような制約がないため、伝導電子は $q \neq nG$ で自由に密度波を形成する形となる。

4.2.4 電荷密度波 (CDW) と超伝導

これまで述べたように、超伝導も CDW もフェルミ面にエネルギーギャップを生じさせる秩序状態である。そのため従来の BCS 理論の枠組であるシングルバンド描像の範囲では、高温で CDW が生じた際は超伝導は抑制される。シングルバンド描像における一次元パイエルス転移温度 T_P および BCS 超伝導転移温度 T_c はそれぞれ電子-格子相互作用定数 λ_{ep} を用いて

$$k_B T_P = 1.14 \hbar \omega_C \exp \left(-\frac{cu_Q^2 \rho^*(\epsilon_F)}{\lambda_{ep}^2} \right) \quad (157)$$

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega_C \exp \left(-\frac{1}{\lambda_{ep}} \right) \quad (158)$$

の形で書ける。ここで ω_C はカットオフ周波数、 c は格子の弾性定数、 u_Q は格子の歪み、 $\rho^*(\epsilon_F)$ はフェルミ面の電子状態密度である。図 60 に示すように λ_{ep} が小さい内は超伝導状態が安定状態であり、 λ_{ep} がある一定以上大きくなると $\lambda_{ep} \sim 2$ を境に CDW 状態が安定となる。このことから超伝導と CDW が競合関係にあるといえる。

しかし一方で近年精力的に研究されている非従来型超伝導体の多くはフェルミ面がマルチバンドを形成しており、この場合においては超伝導と CDW の共存の可能性がでてくる。実際、遷移金

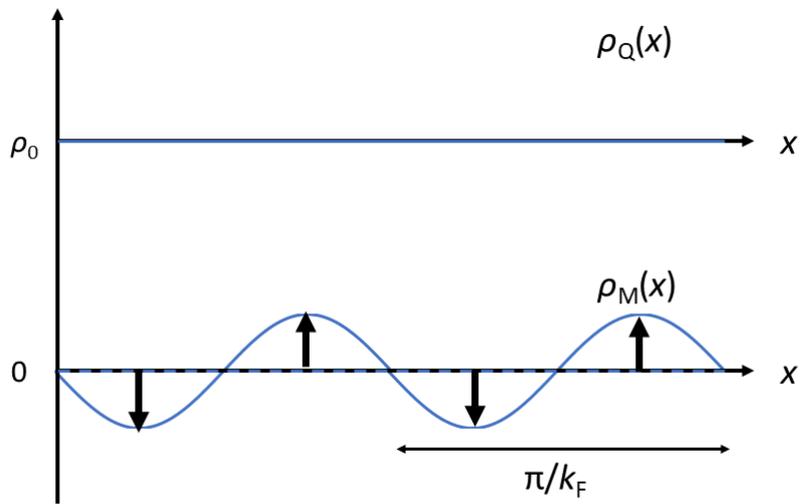
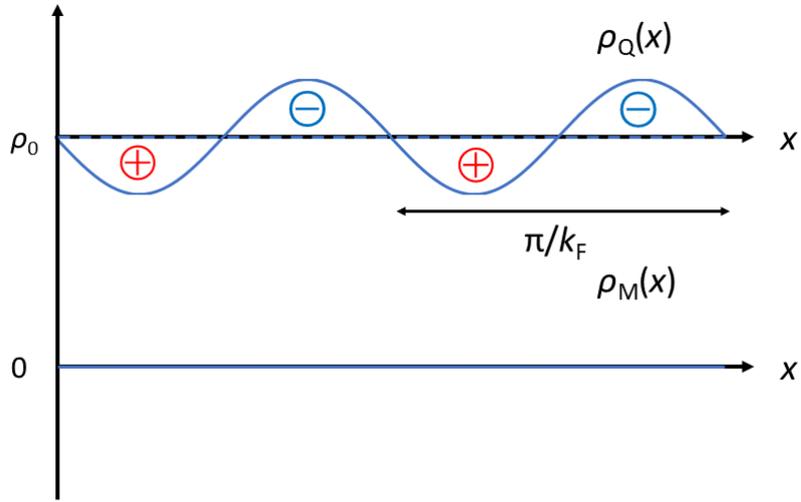


図 58: (a) 電荷密度波と (b) スピン密度波それぞれの電子密度 $\rho_Q(x)$ とスピン密度 $\rho_M(x)$ の位置依存性。

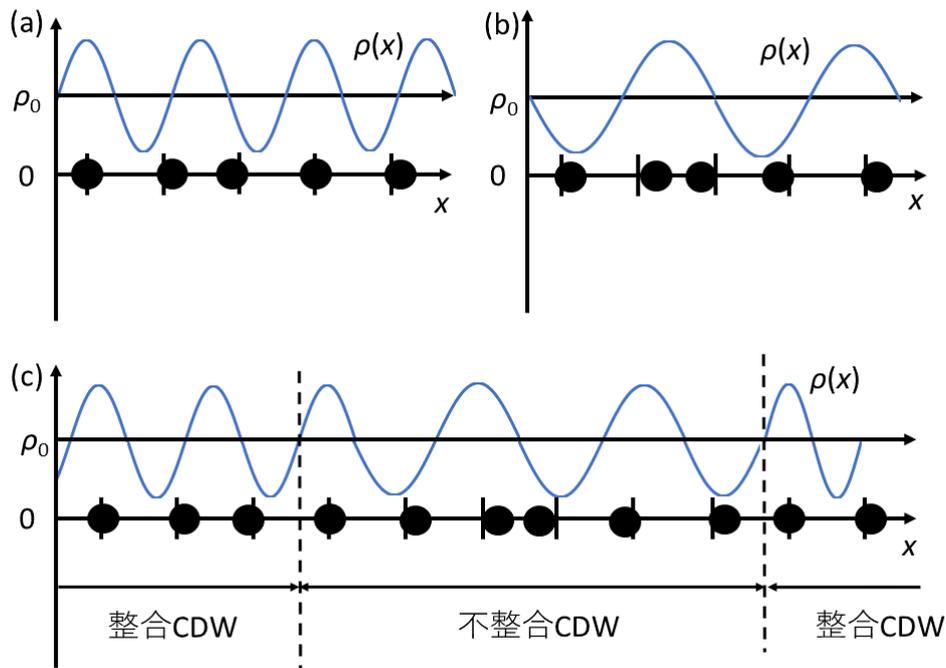


図 59: (a) 整合 CDW、(b) 不整合 CDW、(c) 半整合 CDW の概略図

属ダイカルコゲナイド TX_2 (T : 遷移金属、 X : カルコゲン) や RT_2X_2 (R : 希土類金属) といった低次元非磁性金属において、超伝導と CDW の共存を示す実験結果が報告されている [89, 90, 78, 79]。

4.3 関連物質

上記で述べたように MX_2 系や RT_2X_2 系の準二次元物質においては高温で CDW 転移を生じたのち、低温で超伝導となることが報告された物質が存在する。しかし一方で、これらの物質においてはその後の研究において実際には CDW 転移ではなかったものも存在する。上記で述べたように CDW はフェルミ面にエネルギーギャップを生じてこそであるため、CDW の判別には本来微視的なフェルミ面の測定が不可欠である。しかし古い文献においては電気抵抗率の異常や結晶構造の変化を CDW の根拠としているものが多く、慎重にそれらを判別する必要がある。

ここでは超伝導と CDW の存在が微視的に確認されている関連物質として $2H-NbSe_2$ と $SrPt_2As_2$ を取り上げる。

4.3.1 $2H-NbSe_2$

$2H-NbSe_2$ は超伝導と CDW の共存が報告された一番最初の物質である。この物質は遷移金属ダイカルコゲナイド系の一種であり、 $T_{CDW} = 33$ K で CDW 転移、 $T_c = 7.2$ K で超伝導転移を引き

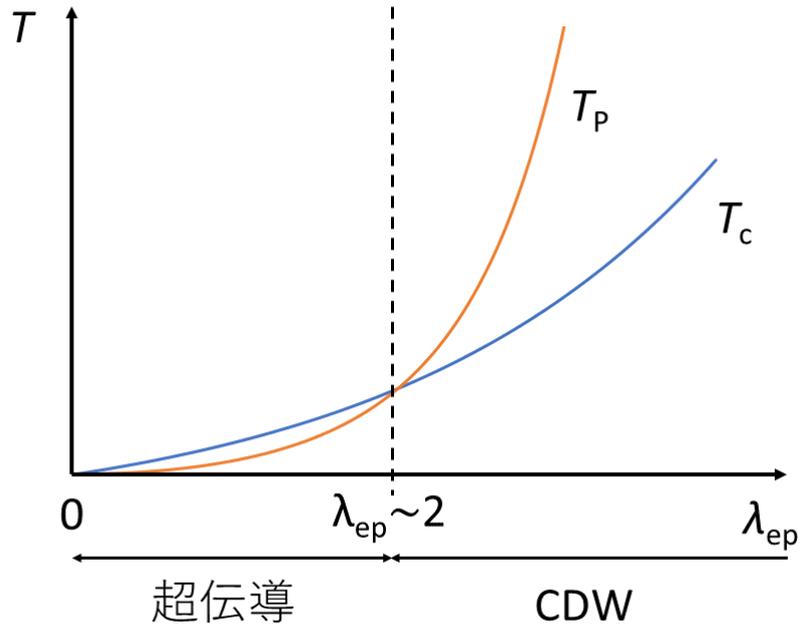


図 60: T_P と T_C の λ_{ep} 依存性。

起こすことが報告されている物質である [89]。その後、この CDW は波数 $q = 0.98a^*/3$ の不整合 CDW であることが中性子散乱によって報告されている [91]。2H-NbSe₂ の特徴としては強い二次元性にある。図 61 に示すように、Nb-Se-Nb をユニットとした伝導層が c 軸方向に積層しており、Se 間はファンデルワールス力でのみ結合しているため、各伝導層を劈開することができるほどの強い二次元性を有している。この積層の仕方によって様々な結晶構造が実現しており、それぞれ異なる物性を示す。前述したとおり、従来のシングルバンド描像においては超伝導と CDW は競合関係にある。しかし 2H-NbSe₂ においては圧力印加で T_{CDW} が抑制されるのに対して、 T_c はほとんど圧力依存性を示さず、少なくとも超伝導と CDW が競合関係にないことが指摘されている [92]。よって、2H-NbSe₂ においてはマルチバンドで超伝導と CDW の共存が予想されてきた。

2H-NbSe₂ の超伝導に関しては ARPES の実験から Se バンドは超伝導に一切寄与せず、Nb のバンドのみでマルチバンド的に生じている超伝導であることが報告されている [93]。一方の CDW に関しては NMR を通じてフェルミ面の電子状態密度 $\rho_s(\epsilon_F)$ の減少は報告されているものの [94]、具体的にどのバンドが CDW に寄与しているかは未だはっきりしていない。常伝導領域の ARPES の実験によると Nb-4d バンドと Se-4p バンドによって形成された Γ 点付近のフェルミ面に $q = 0.98a^*/3$ に一致する大きなネスティングがあるとされていたものの、その後の研究によって、そのフェルミ面において T_{CDW} をまたいでエネルギーギャップの形成は確認されておらず、CDW に寄与しているフェルミ面は未だ不明のままである [86, 95]。

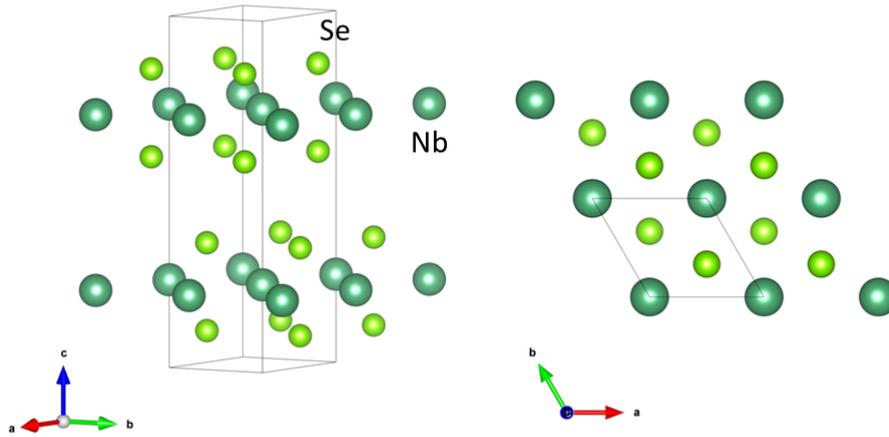


図 61: 2H-NbSe₂ の結晶構造。実線の範囲はユニットセル。

4.3.2 SrPt₂As₂

SrPt₂As₂ は、準二次元 CaBe₂Ge₂ 系において最初に超伝導と CDW の共存が報告された物質であり、2種類の伝導層 [As-Pt-As] 層 (As1 層) および [Pt-As-Pt] 層 (As2 層) を有している。T_{CDW1} = 450 K において $\mathbf{q} = 0.62\mathbf{a}^*$ の不整合 CDW 転移を引き起こし、その後 T_c = 5.2 K で超伝導転移を引き起こすことが当初報告されていた [78, 96]。しかし近年、T_{CDW2} = 225 K において $\mathbf{q} = 0.23\mathbf{a}^*$ の半整合 CDW を引き起こすことが明らかとなり、2種類の CDW と超伝導が共存する系であることが判明した [98]。また超伝導に関しても比熱においてマルチギャップ超伝導の振る舞いに従う温度依存性が報告されており、マルチバンドで超伝導と CDW の共存が期待されてきた物質である [97]。

この物質の超伝導と CDW 機構に対しては、近年行われた多結晶試料を用いた ⁷⁵As-NMR/NQR と ¹⁹⁵Pt-NMR が大きな情報を与えている [5]。それによると SrPt₂As₂ の超伝導は s 波のシングルギャップ超伝導であり、比熱の実験結果とは異なる結果を示している。一方、CDW に関しては As1 層で 540 K の非整合 CDW が、As2 層で 225 K の半整合 CDW が生じていることを明らかにしたものの、具体的にいずれのバンドが CDW 転移に寄与しているかについては調べられていない。唯一、第一原理バンド計算は X 点近傍にシリンダー型のフェルミ面が存在することを指摘しているが、 $\mathbf{q} = 0.62\mathbf{a}^*$ のネスティングベクトルと一致させるには意図的に格子に歪みを導入する必要があることも指摘している [83]。

4.4 LaPt₂Si₂ の先行研究

LaPt₂Si₂ の結晶構造は、図 62 に示すような CaBe₂Ge₂ 型 (空間群: $P4/nmm$) が安定であることが、第一原理計算から報告されている [82]。また物性に関しては、 $T^* = 112$ K において正方晶から直方晶への構造相転移を、 $T_c = 1.8$ K において超伝導転移を引き起こすことが Y. Nagano *et al.* による多結晶試料を用いた電気抵抗率と制限視野電子回折 (SAED)、磁化率の実験結果から報告されている [80]。この T^* 以下における構造相転移が a 軸方向に 3 倍周期の超格子構造を生み出し、かつ T^* 以下で磁化率が減少を示すことから、この構造相転移は波数 $\mathbf{q} = (1/3, 0, 0)$ または $(2/3, 0, 0)$ を有する整合 CDW 転移ではないかと考えられている。この共存機構に関して、発見当初の段階ではシングルバンドにおける超伝導と CDW の競合関係から、Pt1 層と Pt2 層で個別に超伝導と CDW が生じているのではないかと予想していた [80]。しかしながら K. Kim *et al.* による第一原理バンド計算の結果 M 点において Pt1-5d バンド由来のネスティングポケットが存在することから CDW が Pt1 層で生じていることを指摘し、その上 CDW 転移後においても Pt1-5d バンドのフェルミ面における部分状態密度 $\rho^*(\epsilon_F)$ が依然として Pt2-5d バンドより大きい値を示すことから、超伝導と CDW の両方が Pt1 層で生じていることを指摘した [83]。またつい最近、 μ SR によってマルチギャップ超伝導を示唆する実験結果が報告されている。そのため T_c 以下においては超伝導と CDW がマルチバンドで共存している可能性がある。しかし一方で、Pt1-5d バンドにおいて CDW が生じていることを示す実験的証拠は未だ得られておらず、Pt1 層と Pt2 層の電子状態を分離して測定可能な実験が必要とされている。

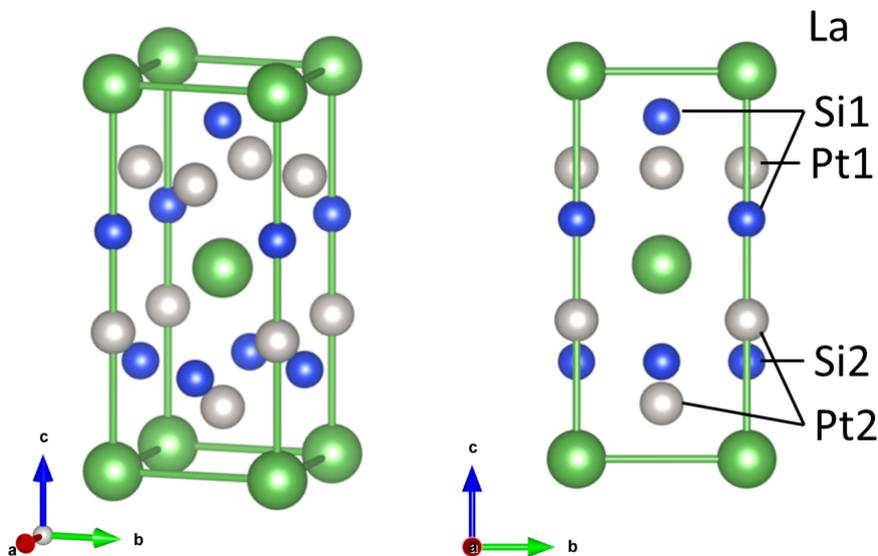


図 62: LaPt₂Si₂ の結晶構造

4.5 目的と実験

本研究は、 LaPt_2Si_2 における超伝導と CDW 転移機構を明らかにすることを最終的な目的として (1)CDW に寄与するバンドの特定、(2) 超伝導に寄与するバンドの特定の解決を目的とした NMR 実験を行った。

本研究では、単結晶試料および磁場下で $H\parallel c$ に配向させた多結晶パウダー試料を用いた。単結晶試料の方は試料サイズは $a \times b \times c \approx 3 \times 3 \times 7 \text{ mm}^3$ で、新潟大学にてテトラアーク炉を用いたチョクラルスキー法で作製された (図 63)。多結晶パウダー試料の方は九州大学にてアルゴン雰囲気中で水冷した銅るつぼ上に組成の元素をアーク溶解して作製された。上記の内、単結晶試料に関しては共同研究者の光田暁弘氏による磁化率の実験および我々が予備実験として行った表面インピーダンス実験において、 $T^* \sim 110 \text{ K}$ で CDW 転移、および $T_c \sim 1.8 \text{ K}$ における超伝導転移をそれぞれ確認している (図 64、図 65)。今回我々は Thamway 製のスペクトロメータ (図 28) および 9T 超伝導マグネット (図 29)、 ^4He 冷凍機を用いて、 ^{195}Pt (核スピン $I = 1/2$ 、核磁気回転比 $\gamma_n = 9.094\text{MHz/T}$ 、自然存在度 33.8%)、 ^{139}La ($I = 7/2$ 、 $\gamma_n = 6.0146\text{MHz/T}$ 、自然存在度 99.91%)、 ^{29}Si ($I = 1/2$ 、 $\gamma_n = 8.4577\text{MHz/T}$ 、自然存在度 4.7%) をターゲットとした NMR を行った。 $H\parallel a$ 、 $H\parallel c$ それぞれにおける NMR スペクトル、Knight shift およびスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の測定を 5 K から 200 K の温度領域において行った。

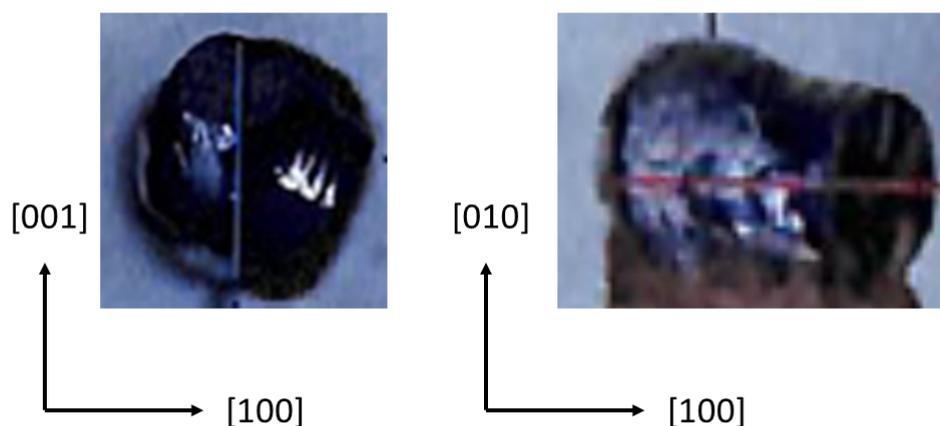


図 63: LaPt_2Si_2 の単結晶試料

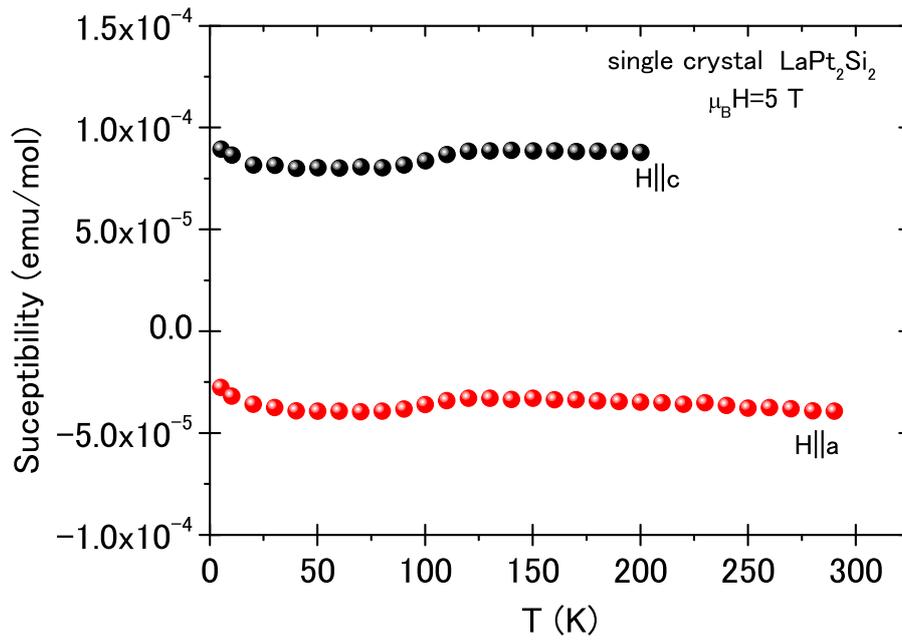


図 64: 光田暁弘氏による $\sim 5 \text{ T}$ の磁場下で行われた磁化率の実験結果。

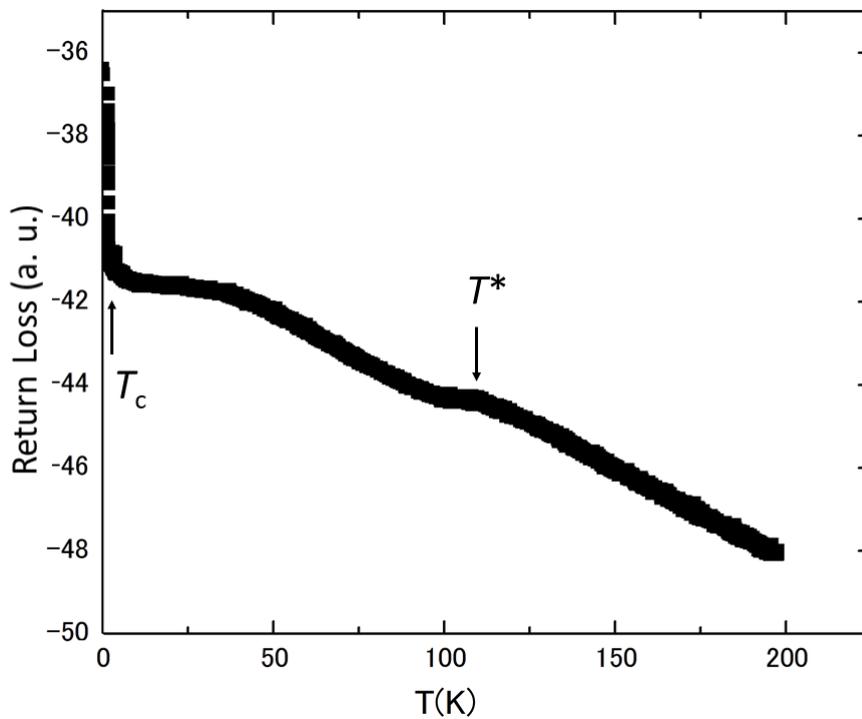


図 65: 表面インピーダンス測定による反射信号の温度依存性。

4.6 NMRの原理 (LaPt₂Si₂)

ここでは LaPt₂Si₂ の実験結果の解析に関連する NMR の原理について紹介する。

4.6.1 NMR スペクトル ~CDW~

CDW 状態における NMR スペクトルの形状は CDW の分類によって異なる [88]。結論から述べると、不整合 CDW においてはスペクトルがその波数ベクトル \mathbf{q} の大きさに逆比例して分裂し、一方で、整合 CDW の場合はスペクトルの分裂は生じないものの、線幅の増大が現れる。また、半整合 CDW の場合はスペクトルにそれらの特徴が両方現れる。これらは CDW によって生じる電荷分布 $\delta\rho(\mathbf{q})$ に伴う内部磁場の分布 δH_{in} が原因である。以下では簡略化のため一次元系を考える。

まず非整合 CDW の場合、伝導電子は格子定数 a によらず波数 $q = 2k_{\text{F}}$ の

$$\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos \phi(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(qx + \phi_0) \quad \phi_0 = \text{const.} \quad (159)$$

であらわされる電荷密度波を形成している。ここで $\phi(x)$ は電荷密度波の位相であり、非整合 CDW の場合、図 66(a) 左のように線形となる。この密度波によって内部磁場 H_{in} にもまた同様の空間分布が

$$H_{\text{in}}(x) = H_{\text{in}}^{\text{para}} + H_1 \cos(qx + \phi_0) \quad (160)$$

の形で現れる。ここで $H_{\text{in}}^{\text{para}}$ は T_{CDW} 以上の通常金属状態における内部磁場である。NMR スペクトルの共鳴周波数は式 (31) より $\omega_{\text{res}} = \gamma_{\text{n}}(H + H_{\text{in}})$ であらわされるため、不整合 CDW においては

$$\omega_{\text{res}}^{\text{CDW}} = \gamma_{\text{n}}(H + H_{\text{in}}^{\text{para}} + H_1 \cos(qx + \phi_0)) \quad (161)$$

$$= \omega_{\text{res}}^{\text{para}} + \omega_1 \cos(qx + \phi_0) \quad (162)$$

の形となる。NMR のスペクトルの形状関数 $f(\omega)$ の総和は全ての位相の伝導電子からの寄与なので、

$$\sum f(\omega)d\omega = \sum \rho(\phi)d\phi \quad (163)$$

となる。よって

$$f(\omega) = \frac{1}{(2\pi d\omega/d\phi)} \quad (164)$$

$$= \frac{1}{2\pi\omega_1 |\sin \phi|} \quad (165)$$

より、 $f(\omega)$ は $\phi = 0, \pi$ の時極大となるため、図 66(a) 右のような分裂がスペクトルに生じる。

整合 CDW の場合は密度波の波数が逆格子 a^* の整数倍となる。これは強い電子-格子相互作用によって伝導電子の存在確率がイオンの周囲に制限されるためである。そのため伝導電子による内部磁場としては通常金属状態とそれほど大きな違いが生じず、密度波の位相も図 66(b) 左のように常伝導状態と比較してわずかな変化しか生じない。このわずかな内部磁場の分布によって図 66(b) 右のように線幅の増大は発生する。

最後に半整合の場合だが、これは不整合 CDW と整合 CDW の両方が結晶内部にドメイン的に存在する。そのため内部磁場には整合 CDW と非整合 CDW 両方の分布を有することとなり、計 3 本の NMR スペクトルが観測される。

4.6.2 Knight shift~CDW~

非磁性金属の場合静的スピン磁化率 $\chi_{\text{spin}}(0, 0)$ は

$$\chi_{\text{spin}}(0, 0) = 2\mu_B^2 \int_0^\infty \rho^*(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (166)$$

のような電子状態密度 $\rho^*(\varepsilon)$ を用いた標識に書き換えることができ、特にフェルミ面近傍のエネルギー依存性を無視できる場合

$$\chi_{\text{spin}}(0, 0) = \chi_{\text{Pauli}} = 2\mu_B^2 \rho^*(\varepsilon_F) \quad (167)$$

のようにフェルミ面の電子状態密度 $\rho^*(\varepsilon_F)$ に比例する形となる。よって、式 (38) より K_{spin} もまた $\rho^*(\varepsilon_F)$ に比例し、温度依存性を示さない。よって CDW によってフェルミ面にエネルギーギャップを生じる場合は K_{spin} が減少することが予想される。しかし一方で CDW は格子の歪みを伴うため、 T^* で K_{orb} の変化も予想されるためこれらの分離が必要である。この K_{spin} と K_{orb} を分離する手段としては縦軸に Knight shift、横軸にバルクの磁化率をプロットした K - χ プロットから各超微細結合定数 A_{hf}^i ($i=\text{spin, orb}$) を見積もる手法が一般的に用いられる。

4.6.3 スピン-格子緩和率 $1/T_1$ ~CDW~

非磁性金属の場合は A_q^{hf} は波数依存性を示さず、動的磁化率は

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = 4\mu_B^2 \sum_k \frac{f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)}{\hbar\omega - (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) + i\Gamma} \quad (168)$$

のように等方的な形で記述できる。ここで Γ は減衰定数である。この虚数成分を用いることで $1/T_1$ もまた

$$\frac{1}{T_1} = \pi\gamma_n^2 k_B T A_{\text{hf}}^2 \sum_{k,q} \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k+q} - \hbar\omega) \{f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)\} \quad (169)$$

$$= \pi\gamma_n^2 k_B T A_{\text{hf}}^2 \int d\epsilon (\rho^*(\varepsilon))^2 \{f(\epsilon)(1 - f(\epsilon))\} \quad (170)$$

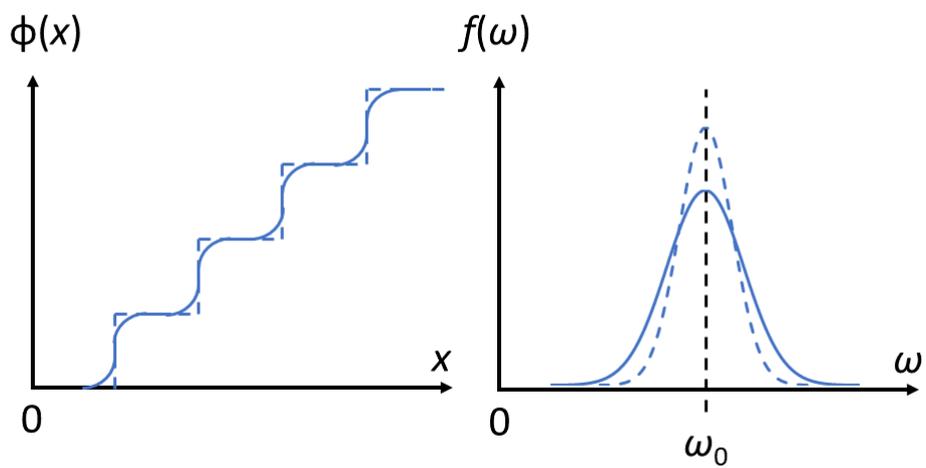
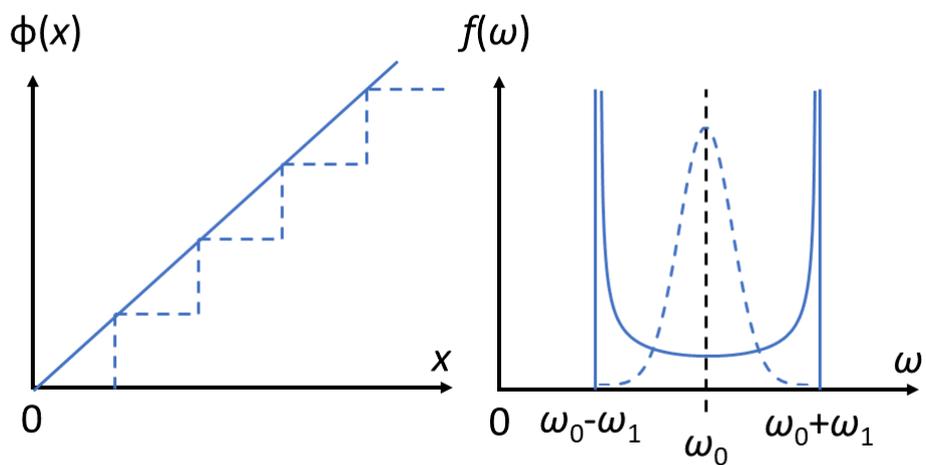


図 66: (a) 不整合、(b) 整合 CDW 状態における位相と NMR スペクトルの模式図。青破線は通常状態の位相およびスペクトル。

のように $\rho^*(\varepsilon)$ を用いた表示に書き換えることができる。特にフェルミ面近傍のエネルギー依存性を無視できる場合、 $1/T_1T$ は $\rho^*(\varepsilon_F)$ の 2 乗に比例し、温度依存性を示さない。よって CDW 転移が生じた場合、 $1/T_1T$ が減少することが予想される。

4.6.4 Korringa の関係式

$\rho^*(\varepsilon)$ のフェルミ面近傍のエネルギー依存性を無視できる非磁性通常金属の場合、Knight shift と $1/T_1$ の間には次に示す Korringa の関係式が成り立つ。

$$\frac{1}{T_1TK^2} = \frac{4\pi k_B \gamma_n^2}{\hbar \gamma_e^2} \quad (171)$$

ここで γ_e は電子磁気回転比である。また、乱雑位相近似 (RPA) を用いることで弱い磁気相関が存在する場合にも拡張することが可能であり、その場合磁気相関因子 $K(\alpha)$ を用いて

$$\frac{1}{T_1TK^2} = \frac{4\pi k_B \gamma_n^2}{\hbar \gamma_e^2} K(\alpha) \quad (172)$$

のように書ける。 $K(\alpha) = 1$ で非磁性であり、反強磁性相関がある場合は $K(\alpha) > 1$ 、強磁性相関がある場合は $K(\alpha) < 1$ となる。

4.7 実験結果

図 67 に $H\parallel c$ における単結晶 LaPt_2Si_2 の ^{139}La -NMR スペクトルのセンターピーク ($m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$) を示す。サテライトピークに関しては信号強度が弱く、解析に十分な精度が得られなかったため載せていない。 $\omega_{\text{res}}^{m=1/2 \leftrightarrow -1/2}$ から式 (37) を用いて見積もった ^{139}La -Knight shift (^{139}K) の温度依存性を図 68 に示す。転移温度 $T^* = 112\text{K}$ をまたいでおよそ 0.01% の減少が見られた。

図 69 に、 c 軸磁場配向多結晶パウダー LaPt_2Si_2 における ^{29}Si -NMR スペクトルを示す。スペクトルをガウス分布関数を用いてフィットした (以下ガウシアンフィットと呼ぶ) 結果、3 本のピークを検出することに成功した。各中心周波数から式 (37) を用いて見積もった ^{29}Si -Knight shift (^{29}K) の温度依存性を図 70 に示す。ただし、line A に関しては 60 K 以下で line B と重なってしまい、正確な値が見積もれなかったため 60 K 以下のデータは示していない。CDW 転移温度をまたいでの減少としては、line C が最も大きく 0.05 % 程度となっている。

図 71 に単結晶 LaPt_2Si_2 における ^{195}Pt -NMR スペクトルを示す。 $H\parallel a$ と $H\parallel c$ それぞれにおいてガウシアンフィットを行った結果、各 2 本のピークが観測された。本論文では低周波側の鋭いピークを line 1、高周波側のブロードなピークを line 2 と呼称する。これらのピークは LaPt_2Si_2 内に 2 種類の Pt サイトが存在することとよく対応しており、先行研究の多結晶パウダー ^{195}Pt -NMR において 200 K で観測された 4 本のピークとよく対応している [99]。

これら図 71 のピークの中心周波数から ^{195}Pt の Knight shift (^{195}K) を式 (37) を用いて計算し、温度依存性をプロットしたのが図 72 である。全温度領域においてほとんど温度依存性を示さない

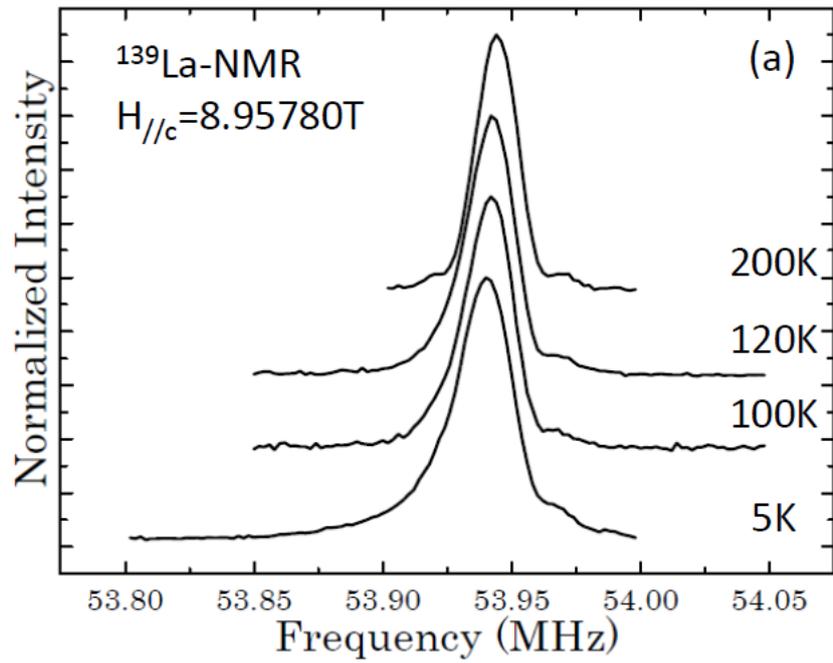


図 67: ^{139}La の NMR スペクトル。

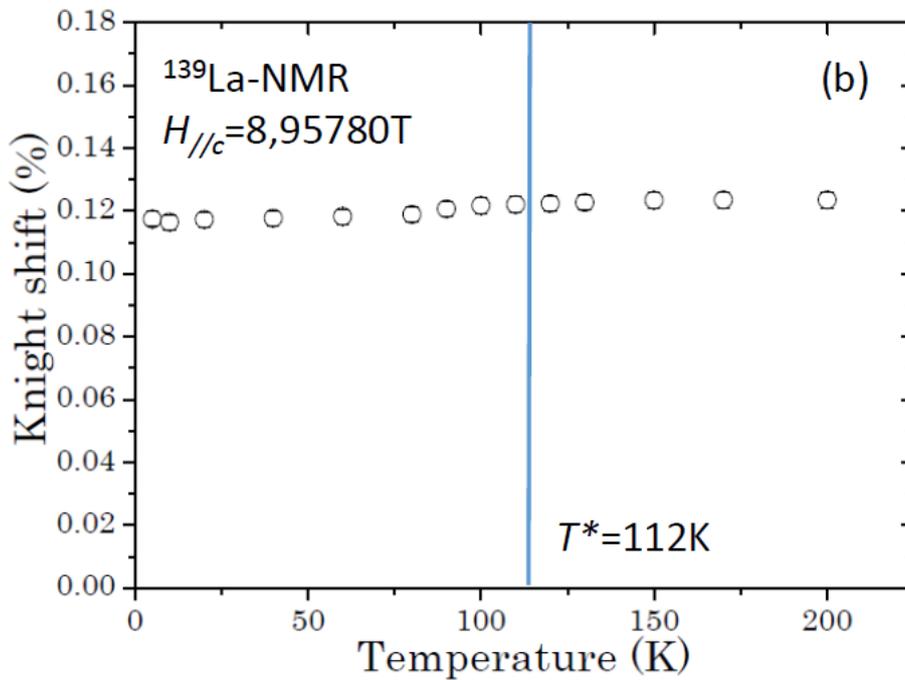


図 68: ^{139}La の NMR-Knight shift の温度依存性。

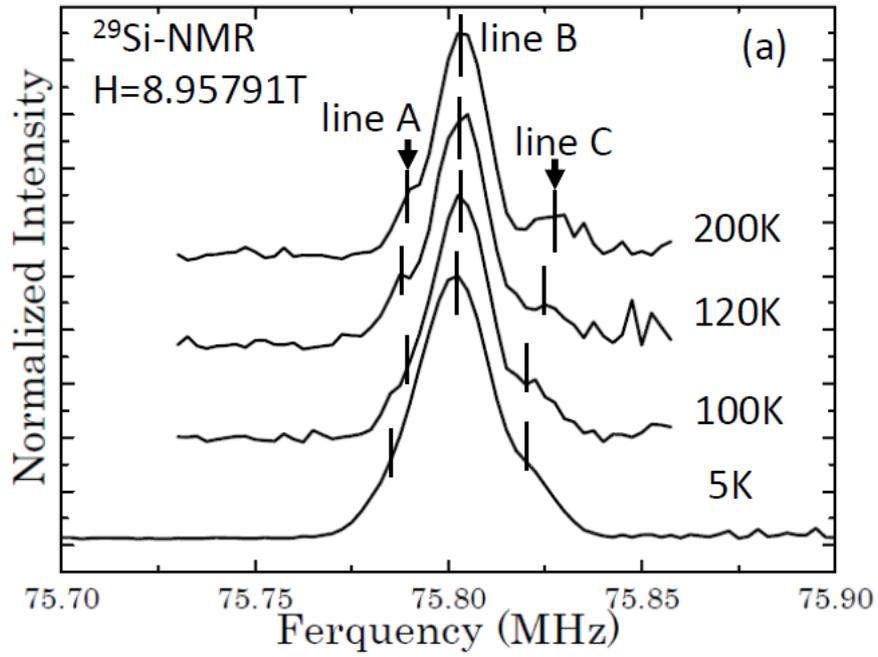


図 69: ²⁹Si の NMR スペクトル。

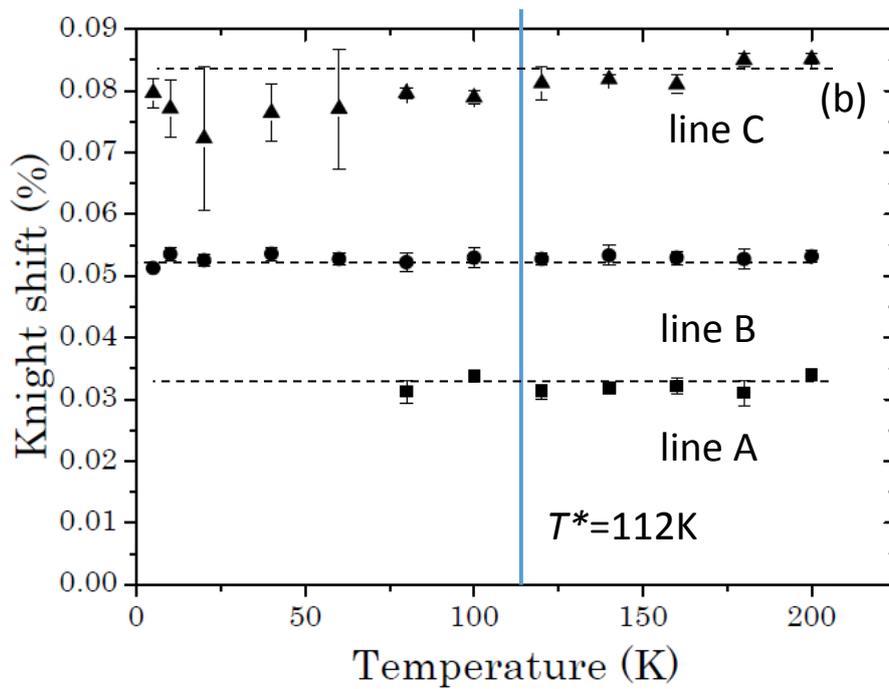


図 70: ²⁹Si の NMR-Knight shift の温度依存性。

line 2 に対して、line 1 は全温度領域において連続的に温度変化している。また line 1、line 2 共に全温度領域で大きな異方性を有している。

図 73 に図 71 の各ピーク位置において測定したスピン格子緩和率 $1/T_1$ を温度で割った $1/T_1T$ の温度依存性を示す。こちらも line 2 はほとんど温度依存性を示さないのに対して、line 1 は連続的に変化している。しかし一方で ^{195}K とは異なり、 $1/T_1T$ には実験誤差の範囲内で異方性がほとんど見られなかった。

4.8 議論と考察

まず各イオンサイトにおける Knight shift の振る舞いを比較してみると、 T^* 以下の減少幅は ^{195}K の line 1 が 0.1% ~ 0.3% と最も大きく、その他の ^{139}K や ^{29}K は最大でも 0.05% 程度である。これは LaPt_2Si_2 の CDW 転移に対しては Pt サイトのフェルミ面が最も大きく寄与していることを示しており、以下の議論では ^{195}Pt -NMR の実験結果に焦点をあてて議論する。

まず、 ^{195}Pt -NMR スペクトルの各ピークの線幅に着目する。図 74 に図 71(b) に示す $H\parallel c$ における ^{195}Pt -NMR スペクトルの各ピークの線幅の温度依存性を示す。 T^* 以下でそれぞれ $\Delta\omega_{\text{line1}} \sim 150$ kHz、 $\Delta\omega_{\text{line2}} \sim 25$ kHz の線幅の増大が見られた。4.2 で述べたように、CDW は高温で結晶全体に均一に分布していた伝導電子が低温で密度波を形成する秩序であり、 LaPt_2Si_2 のような整合 CDW の場合、内部磁場に分布が生じることで線幅が増大する。このことから、今回測定した ^{195}Pt -NMR スペクトルの中心周波数に対する線幅の等方的増大は、 LaPt_2Si_2 において整合 CDW が生じていることとよく一致する。

続いて図 72 や図 73 に注目すると、 ^{195}K と $1/T_1T$ のいずれも全温度領域において line 1 が line 2 よりも大きな値を示していることが分かる。2.1.4 や 2.1.5 で述べた通り、通常非磁性金属においては一般的に $K \propto \rho^*(\varepsilon_F)$ と $1/T_1T \propto (\rho^*(\varepsilon_F))^2$ の関係が成り立つ。先行研究の磁化率の実験結果によると、 LaPt_2Si_2 は T^* 近傍を除きパウリ常磁性に従う通常非磁性金属であることが分かっている [80]。また、先行研究の第一原理バンド計算によると、 T^* 以上においては $\rho^*(\varepsilon_F)_{\text{Pt}(1)} > \rho^*(\varepsilon_F)_{\text{Pt}(2)}$ であることが報告されている [82]。これらを踏まえると、line 1 が Pt1 サイトに、line 2 が Pt2 サイトにそれぞれ対応するものと考えられる。また、 $^{195}K_{\text{line1}}$ が明確な温度依存性を示しているのに対して、 $^{195}K_{\text{line2}}$ は全温度領域でほとんど温度依存性を示していないことから、Pt2 サイトは CDW 転移にほとんど関与していないと考えられる。よって以下の議論では Pt1 サイト (line 1) へのみ焦点を当てた解析を行う。

続いて ^{195}K と $1/T_1T$ にみられる異方性の違いに着目する。2.1.4 や 2.1.5 で述べたように、Knight shift と $1/T_1$ はそれぞれ核周囲の電子が生み出す内部磁場の時間平均 $\langle \mathbf{H}_{\text{in}} \rangle$ とゆらぎ $\delta \mathbf{H}_{\text{in}}$ によってもたらされる。この内部磁場には等方成分として $6s$ バンドのフェルミ接触相互作用の寄与と $5d$ バンドスピンによる内殻偏極の寄与、等方的ケミカルシフトが含まれ、異方成分として $5d$ バンドのスピン磁気モーメントの寄与と $5d$ バンドの軌道角運動量の寄与、異方的ケミカルシフトが含まれる。Knight shift と $1/T_1$ には共にこれらの効果が含まれているため、非磁性金属において両者

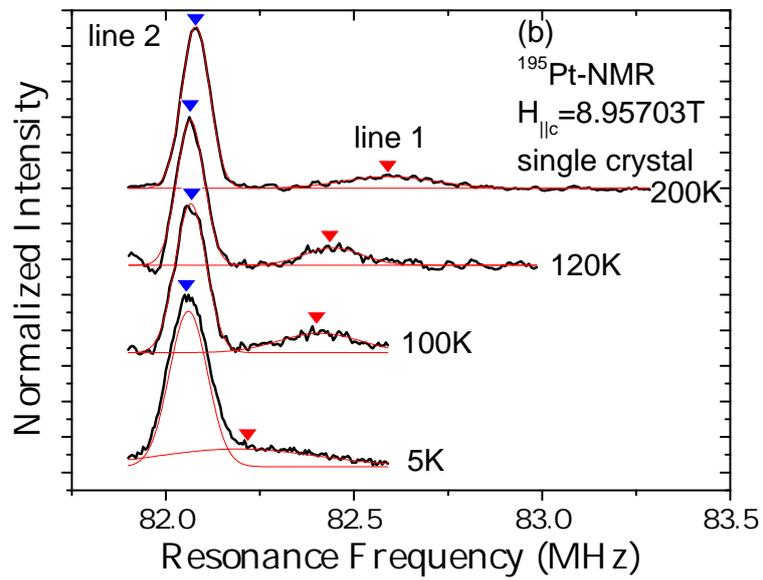
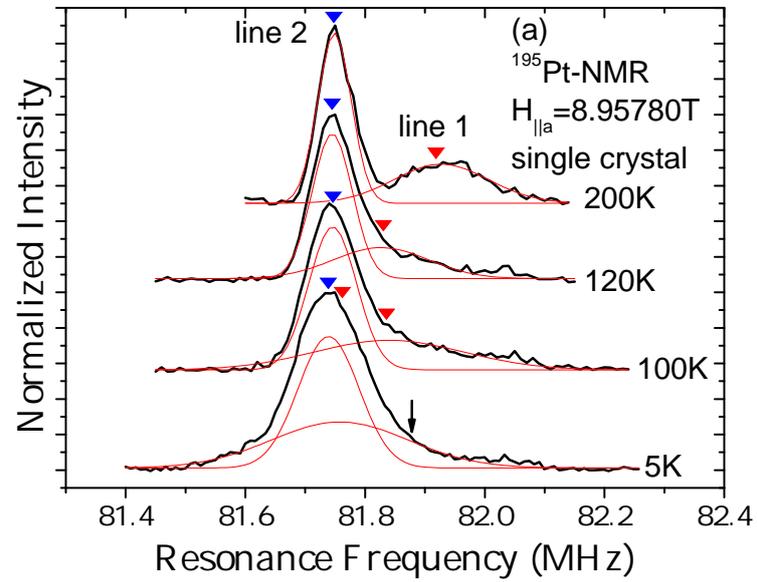


図 71: (a) $H\parallel a$ と (b) $\parallel c$ における単結晶 LaPt_2Si_2 の $^{195}\text{Pt-NM}$ スペクトル。外部磁場は $H_0 \sim 9\text{ T}$ 、温度範囲は 5 K から 200 K まで。

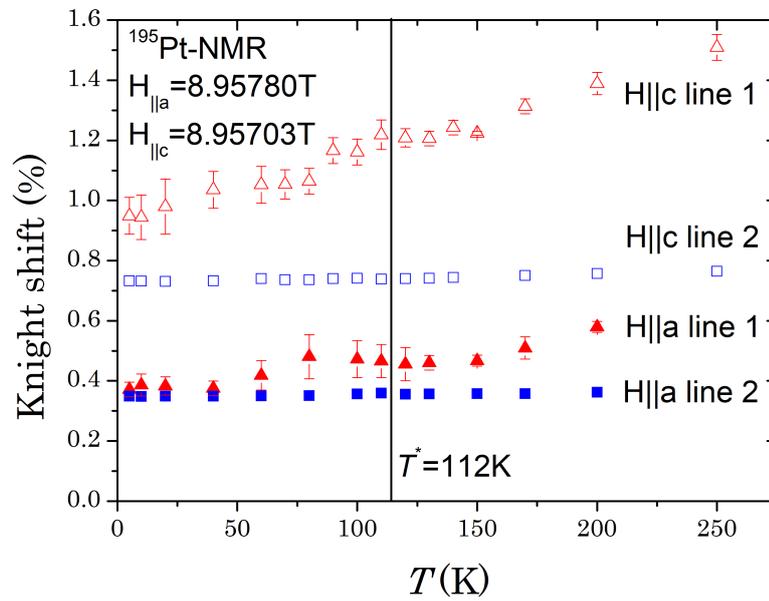


図 72: $H_{\parallel a}$ と $H_{\parallel c}$ における ^{195}Pt -Knight shift の温度依存性

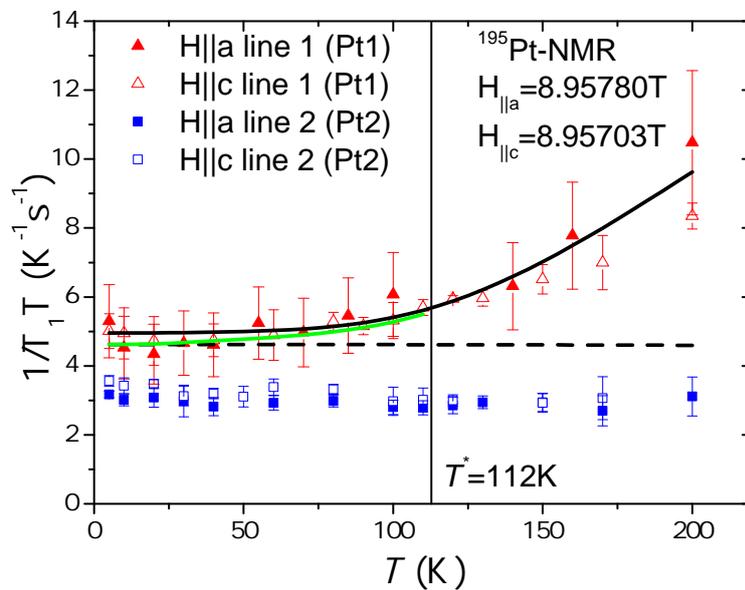


図 73: ^{195}Pt - $1/T_1 T$ の温度依存性。 $H_{\parallel c}$ の line 1 のデータに関しては磁場配向パウダー試料を用いた。実線と破線は数値シミュレーションの結果 (本文参照)。

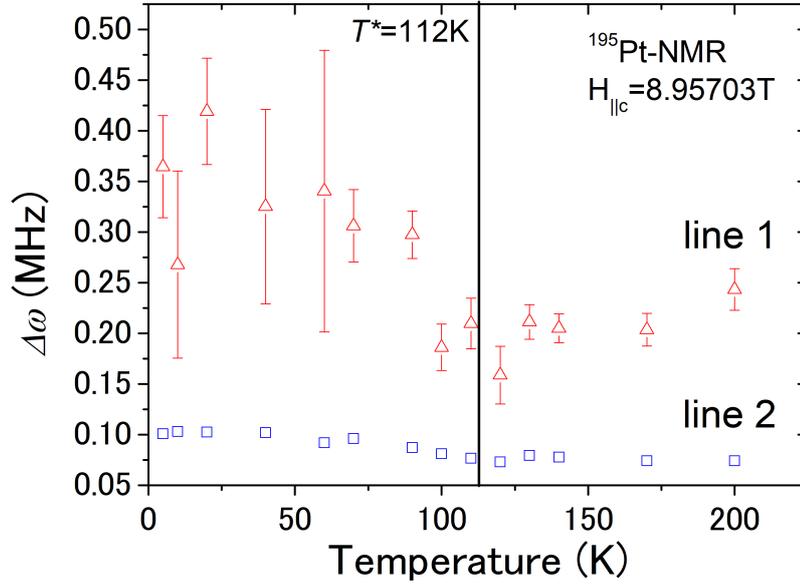


図 74: 図 71(b) に示す $H_{||c}$ における ^{195}Pt -NMR スペクトルの各ピークの線幅の温度依存性

はほとんど同じ温度依存性を示す。しかし、一方で $5d$ バンドの軌道角運動量の成分に関してのみ $K_{\text{orb}} \propto \chi_{\text{orb}}$ と $(1/T_1T)_{\text{orb}} \propto (\rho^*(\epsilon_F)_{5d})^2$ のような違いが存在する。ここで χ_{orb} は軌道磁化率である。このことから、図 72 に見られる ^{195}K の異方性は主に $5d$ バンドの軌道磁化率によるものであると考えられる。

今回我々が議論すべきは $5d$ バンドの局所電子状態密度 $\rho^*(\epsilon_F)_{5d}$ と比例関係にある $5d$ バンドのスピ成分であり、 ^{195}K や $1/T_1T$ からその他の寄与を取り除く必要がある。一般的にこのような場合はバルクの磁化率を横軸に、Knight shift を縦軸に取った K - χ プロットにて超微細結合定数のスピ成分 $A_{\text{hf}}^{\text{spin}}$ の異方成分を見積もる。しかし LaPt_2Si_2 においては、先行研究にて得られたバルクの磁化率の転移点を除く温度変化が不純物の寄与を除くと、 $\sim 10^{-6}\text{emu/mol}$ 程度しかなく、 K - χ プロットによる $A_{\text{hf}}^{\text{spin}}$ の分離は困難である。

よって今回我々は ^{195}K を等方成分 K_{iso} と異方成分 K_{aniso} に分離し、各寄与の温度依存性を解析した。なお分離には $K_{\text{iso}} = (2K_a + K_c)/3$ と $K_{\text{aniso}}^x = K_x - K_{\text{iso}}$ ($x=a$ or c) の式を用いた。図 75 に K_{iso} と K_{aniso} の結果を示す。

まず最初に目につくのが、転移点をまたいで K_{aniso} の変化である。これを単純に K_d^{5d} の変化だと考えると、CDW 転移によって生じたフェルミ面のエネルギーギャップによる $\text{Pt}1$ - $5d$ バンドの部分状態密度 $\rho^*(\epsilon_F)$ の減少を反映していると解釈できる。しかし先ほど述べたように $1/T_1T$ がほとんど等方的であったことから ^{195}K の異方成分は Pt - $5d$ 軌道成分 K_{orb}^{5d} が支配的であり、この T^* をまたいで K_{aniso} の変化は正方晶から直方晶への構造相転移に伴う K_{orb}^{5d} の変化である可能性が高い。そのためこの K_{aniso} を CDW の根拠とすることは難しい。

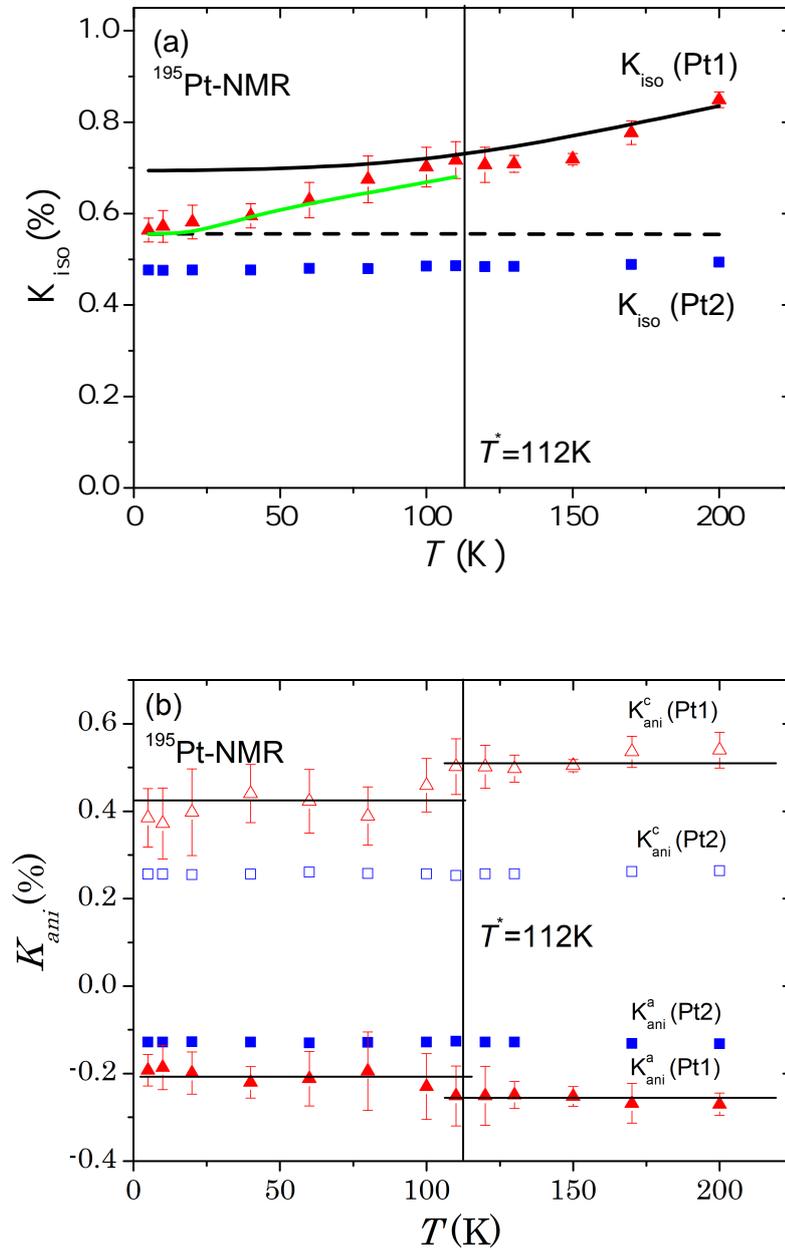


図 75: ^{195}K の (a) 等方成分 K_{iso} と (b) 異方成分 K_{ani} の温度依存性。(a) の実線と破線はそれぞれ T^* 以上、以下における数値シミュレーションの結果。(b) の実線は目安として引いているもの。

続いて K_{iso} について議論する。まず T^* 以上の連続的な温度依存性に着目する。この T^* 以上の温度依存性は $1/T_1T$ においても観測されており、同様の起源であることが予想される。既に述べたように、一般に Knight shift や $1/T_1T$ の等方成分はフェルミ接触相互作用や内殻偏極の寄与が含まれる。Pt1 サイトにおいてこれらはそれぞれ $6s$ バンドの部分状態密度 $\rho^*(\varepsilon_F)_{6s}$ と $5d$ バンドの部分状態密度 $\rho^*(\varepsilon_F)_{5d}$ に比例すると考えられるため、 K_{iso} や $1/T_1T$ の変化をこれら部分状態密度の変化と考えるのが最も単純である。しかしながら、バルクの磁化率の T^* 以上においては $\sim 10^{-6}$ emu/mol の精度で温度依存性は確認されておらず、 $\rho^*(\varepsilon_F)$ の変化で説明することはできない。

そこで我々はまず電子間相互作用が弱い単純非磁性金属において Knight shift と $1/T_1$ の間に成り立つ Korringa の関係式

$$\frac{1}{T_1T} = \frac{4\pi k_B \gamma_n^2}{\hbar \gamma_e^2} K(\alpha) K^2 \quad (173)$$

を用いた解析を行い、電子間相互作用の有無を確認した。ここで γ_e は電子磁気回転比、 $K(\alpha)$ は磁気構造因子であり、電子間の磁気相関がない非磁性の場合 $K(\alpha) = 1$ 、強磁性的な場合 $K(\alpha) < 1$ 、反強磁性的な場合 $K(\alpha) > 1$ である。5 K と 200 K における結果を表 8 に示す。line 2(Pt2) に関しては一貫して $K(\alpha) \approx 0.9$ でほとんど磁気相関は無視できることが分かる。一方で、肝心の line 1(Pt1) に関しては高温で強磁性的 (≈ 0.5) だったものが低温で磁気相関が消失する (≈ 1) 結果となった。CDW は電子-格子相互作用が支配的な系で生じる秩序状態であるため、そのような電子間相互作用が存在するとは考えづらく、 T^* 以上の温度依存性をこれで説明することは難しい。

表 8: Korringa の関係式を用いた line 1 と line 2 における $K(\alpha)$ の計算結果

| 温度 | line 1(Pt1) | line 2(Pt2) |
|-------|---------------|---------------|
| 5 K | ≈ 1 | ≈ 0.9 |
| 200 K | ≈ 0.5 | ≈ 0.9 |

上記の Korringa の関係式はフェルミ面近傍の状態密度のエネルギー依存性を無視した関係式である。第一原理バンド計算によると、 LaPt_2Si_2 の T^* 以上のフェルミ面近傍において、 ~ 10 meV の狭いバンド幅の Pt1-5d バンドが存在することが指摘されている [82]。それを踏まえて我々は状態密度のエネルギー依存性を導入した、より現実 に即した解析を行った。まず、 T^* 以上における Pt1 サイトの伝導バンドは主に $6s$ バンドと $5d$ バンドだと考えられる。よって、

$$\rho_1^*(\varepsilon) = \rho_1^*(\varepsilon_F) \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{w_1}{(\varepsilon - \varepsilon_1)^2 + w_1^2} \right\} \quad (174)$$

$$\rho_2^*(\varepsilon) = \rho_2^*(\varepsilon_F) \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{w_2}{(\varepsilon - \varepsilon_2)^2 + w_2^2} \right\} \quad (175)$$

のような 2 種類のローレンツ型の電子状態密度の 2 バンドモデルを仮定した (図 76)。ここで、 ε_1 と ε_2 はバンドのエネルギー中心、 w_1 と w_2 はバンド幅である。これらの電子状態密度を、Knight

shift と $1/T_1$ の状態密度表示

$$K_{\text{iso}} = 2\mu_B \int_0^\infty (A_1\rho_1^*(\varepsilon) + A_2\rho_2^*(\varepsilon)) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon + K_{\text{cs}} \quad (176)$$

$$\frac{1}{T_1 T} = 4\pi\hbar\gamma_n^2 \int_0^\infty \{ (A_1\rho_1^*(\varepsilon))^2 + (A_2\rho_2^*(\varepsilon))^2 \} \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (177)$$

$$(178)$$

に代入して、 K_{iso} および $1/T_1 T$ の数値シミュレーションを行った。ここで A_1 と A_2 は各バンドの超微細結合定数、 K_{cs} はケミカルシフトである。ここで内殻偏極の寄与は無視している。各パラメータを $A_1\rho_1^*(\varepsilon_F) = 12.8 \times 10^4$ G/erg、 $A_2\rho_2^*(\varepsilon_F) = 84 \times 10^4$ G/erg、 $\varepsilon_1 = 70$ meV、 $\varepsilon_2 = 0$ meV、 $w_1 = 15$ meV、 $w_2 = 600$ meV、 $K_{\text{cs}} = 0.04\%$ としたシミュレーションの結果を図 75 と図 73 の黒線に示す。各シミュレーションは T^* 以上の温度依存性をよく説明しており、 T^* 以上の温度依存性はフェルミ面近傍に狭い Pt1-5d バンドが存在しているためであることで説明できた。しかし一方で、Pt1-5d バンドのような異方的バンドの部分状態密度が K_{iso} に現れることは不自然である。これを実現するには LaPt₂Si₂ の Pt1-5d バンドの各軌道がほとんどエネルギー縮退しているような、特別な状態を仮定する必要があるが、そのようなことを LaPt₂Si₂ で確認した例はまだない。

続いて、 K_{iso} と $1/T_1 T$ の T^* 以下の振る舞いに関して議論する。先ほどのシミュレーション結果を比較してみると、 K_{iso} は黒線から外れていくのに対して、 $1/T_1 T$ は依然として黒線によく一致しており、一見して振る舞いが異なるように思える。第一原理バンド計算によると、CDW は Pt1-5d バンドにおいて生じるとされている。よって、バンド幅の狭い $\rho_1^*(\varepsilon)$ に $\pm\Delta_{\text{CDW}} = \pm 0.7k_B T^*$ 程度のエネルギーギャップがフェルミ面に一次転移的に生じると仮定し、同様の数値シミュレーションを行った。それが図 75 と図 73 の黄緑線であり、実験結果をよく再現している。よって本研究の K_{iso} と $1/T_1 T$ の温度依存性は、LaPt₂Si₂ の Pt1-5d バンドにおいて CDW 転移に伴うエネルギーギャップが開いていることを直接観測した例であるといえる。

最後に、LaPt₂Si₂ の超伝導状態に対する議論を行う。図 75 と図 73 の黒破線はバンド幅の広い $\rho_2^*(\varepsilon)$ のみのシングルバンドモデルを仮定したシミュレーション結果である。これを見てわかる通り、 $T \rightarrow 0$ においても依然として Pt1-6s バンドと思われる広いバンドの部分状態密度が残留しており、Pt1 サイトのほうが Pt2 サイトよりも大きな値を示している。その比率はおおよそ 6:5 であり、第一原理バンド計算の結果とも矛盾しない [83]。1.1.4 節で述べたように従来型超伝導体の T_c は $\rho^*(\varepsilon_F)$ と $T_c \propto \exp\{1/\rho^*(\varepsilon_F)V_{\text{ep}}\}$ の関係を持つため、Pt1 サイトのバンドが主体となって超伝導が生じていることは十分考えられる。しかし一方で比熱の温度依存性で仮定している超伝導マルチギャップは $1.846k_B T_c$ と $0.475k_B T_c$ と今回の K_{iso} の比率とは一致しておらず [101]、この違いを議論するにあたっては $T_c = 1.8$ K 以下の ¹⁹⁵Pt-NMR を行う必要が出てくる。しかしながら LaPt₂Si₂ の伝導相を担っている ¹⁹⁵Pt と ²⁹Si は $I = 1/2$ であり、磁場印加が必須であるのに対して、LaPt₂Si₂ の上部臨界磁場は $H_{c2} \approx 0.6 \sim 0.8$ T と磁場中 NMR を行うには非常に厳しい値であり [100]、LaPt₂Si₂ の超伝導領域に対して NMR を行うことは困難である。

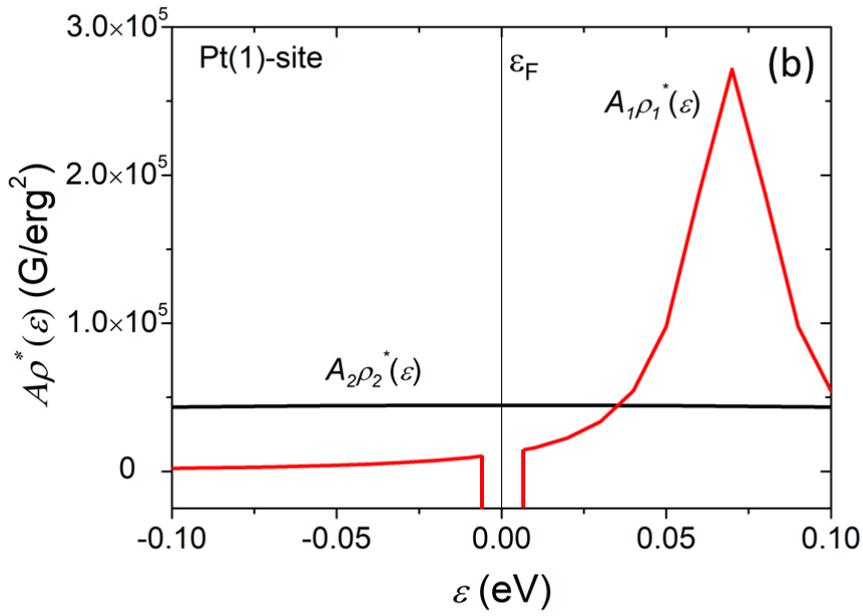
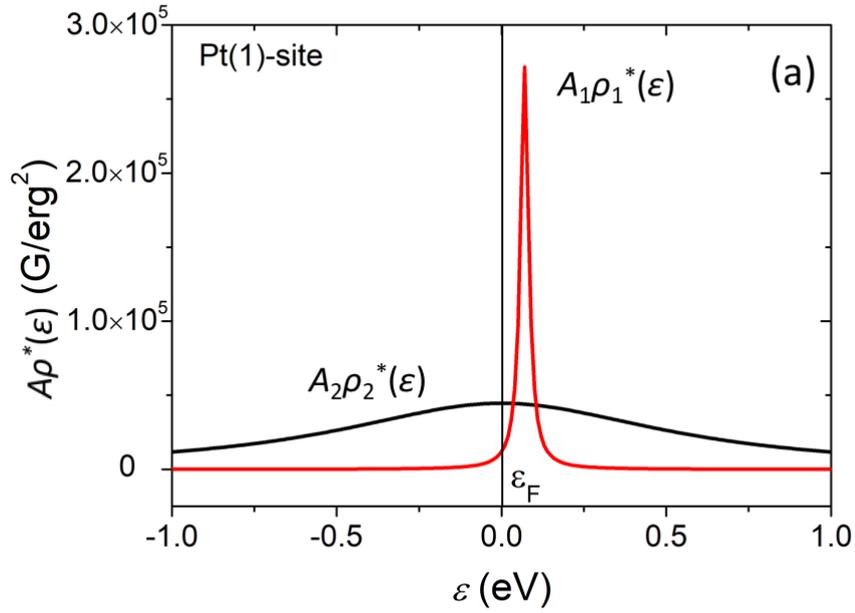


図 76: (a) T^* 以上と (b) T^* 以下における、 K_{iso} と $1/T_1 T$ の数値シミュレーションに用いた 2 バンドモデルの電子状態密度の概略図。(b) には $\Delta_{\text{CDW}} = 0.7k_{\text{B}}T^*$ のエネルギーギャップを $\rho_1^*(\epsilon)$ のフェルミ面に導入している。

4.9 本章のまとめ

^{139}La -, ^{29}Si -, ^{195}Pt -NMR を行い、 T^* 以下において [Si-Pt-Si] 層の Pt1-5d バンドの部分状態密度 $\rho^*(\varepsilon_F)$ が最も大きく減少していることを確認し、CDW 転移が Pt1-5d バンドで生じていることを実験的に明らかにした。また Pt1-6s バンドの $\rho^*(\varepsilon_F)$ に関しては、 T^* をまたいでも一定の値を保ちつつ、5 K においても Pt2 サイトの DOS よりも大きな値を示すことを確認した。BCS 理論においては $T_c \propto \exp(1/\rho^*(\varepsilon_F)V_{ep})$ であることから、 $T_c = 1.8$ K の超伝導転移は Pt1 サイトで生じており、 LaPt_2Si_2 においては超伝導と CDW が Pt1 サイト内部でマルチバンド的に共存していることを示唆する結果を得た。これらの結果は第一原理バンド計算の結果ともよく一致しており、マルチバンドでの超伝導と CDW の共存の実験的証拠を得た。本研究においてここまでの成果を出すことができたのは LaPt_2Si_2 が整合 CDW 系であることが関わっていると考えられる。つまり、 2H-NbSe_2 や SrPt_2As_2 などの非整合 CDW 系では第一原理バンド計算によるフェルミ面のネスティングの特定が困難であるのに対して、 LaPt_2Si_2 においては第一原理バンド計算からフェルミ面のネスティングが予言されており、本研究の NMR による実験結果と合わせて総合的にフェルミ面の変化を捉えることに成功した。今回、超伝導領域に関して直接 NMR を行うことができなかったことを踏まえて、NQR 可能な核で構成された伝導面を有する整合 CDW 系に対して本研究と同様の実験を行うことで、超伝導と CDW の共存機構のより詳細な理解を行うことが可能となるであろう。

5 全体のまとめ

本研究では、(1) 重い電子系超伝導体 UPt_3 および、(2) 超伝導と電荷密度波 (CDW) 秩序の共存が報告されている超伝導体 $LaPt_2Si_2$ を対象として核磁気共鳴法 (NMR) を用いた微視的研究を行い、これらの物質の超伝導機構を調査した。それぞれに関する研究成果を以下で物質ごとにまとめる。

(1) UPt_3

UPt_3 では、奇パリティ・スピン三重項超伝導秩序変数の同定に対し、おおよそ 30 年にわたって論争が続いてきた。本研究は、クーパ対の SOI が弱い超伝導秩序変数が実現していることを明らかにした。つまり、多重超伝導相をもたらす秩序変数の縮退は d ベクトルのスピン成分によることを強く主張する。また、反強磁性秩序 (ゆらぎ) が NMR-Knight shift と縦緩和率 $1/T_1$ から否定されたことは、Symmetry Breaking Field は反強磁性秩序 (ゆらぎ) ではなく、結晶の六方晶から三方晶へのわずかな対称性の低下をもたらすものだと考えている。これらを総合すると、 UPt_3 では E_u 表現の軌道を持った、弱い SOI の超伝導秩序変数であれば、本研究の実験結果を説明可能である。

(2) $LaPt_2Si_2$

$LaPt_2Si_2$ では、マルチバンドで超伝導と CDW が共存しうることが考えられていたが、具体的に微視的観点から一方のバンドが CDW 転移を起こすことを同定したことは、今後のマルチバンド超伝導における、CDW と超伝導の共存を理解するうえで重要であると考えられる。

参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [2] F. Steglich, J. Asrts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schafer: Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [3] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite and J. Flouquet: Nature **604**, 587 (2000).
- [4] J. E. Sonier, C. V. Kaiser, V. Pacradouni, S. A. Sabok-Sayr, C. Cochrane, D. E. MacLaughlin, S. Komiya, and N. E. Hussey: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **107**, 17131 (2010).
- [5] S. Kawasaki, Z. Li, M. Kitahashi, C. T. Lin, P. L. Kuhns, A. P. Reyes and Guo-qing Zheng: Nature Communications **8**, 1267 (2017).
- [6] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes and R. Pöttgen: Phys. Rev. B **78**, 020503 (R) (2008).
- [7] 重い電子系の物理 (1998、裳華房) 上田和夫 大貫惇睦 著
- [8] 磁性と超伝導の物理 (2013、名古屋大学出版会) 佐藤憲昭 三宅和正 著
- [9] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg: Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [10] T. Lühmann, P. Gegenwart, P. H. P. Reinders, C. Geibel, F. Steglich, C. Paulsen, J. L. Tholence: Physica C **235-240**, 2433-2434 (1994).
- [11] R. Modler, P. Gegenwart, M. Lang, M. Deppe, M. Weiden, T. Lühmann, C. Geibel, F. Steglich, C. Paulsen, J. L. Tholence, N. Sato, T. Komatsubara, Y. Ōnuki, M. Tachiki, and S. Takahashi: Phys. Rev. Lett. **76**, 1292 (1996).
- [12] T. Tayama, A. Harita, T. Sakakibara, Y. Haga, H. Shishido, R. Settai, and Y. Ōnuki: Phys. Rev. B. **65**, (2002) 180504.
- [13] P. W. Anderson and P. Morel: Phys. Rev. **123**, 1911 (1961).
- [14] A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **39**, 1781 (1960).
- [15] P. W. Anderson: J. Phys. Chem. Solids **11**, 26-30 (1959).
- [16] P. W. Anderson and W. F. Brinkman: Phys. Rev. Lett. **30**, 1108 (1973).

- [17] R. Balian and N. R. Werthamer: Phys. Rev. **131**, 1553 (1963).
- [18] 遍歴電子系の核磁気共鳴 (2002、裳華房) 朝山邦輔 編著
- [19] E. L. Hahn: Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
- [20] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk and J. L. Smith: Phys. Rev. Lett. **50**, 1595 (1983).
- [21] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis and J. L. Smith: Phys. Rev. Lett. **52**, (1984) 679.
- [22] P. H. Frings and J. J. M. Franse: Phys. Rev. B **31**, 4355 (1985).
- [23] R. A. Fisher, S. Kim, B. F. Woodfield, N. E. Phillips, L. Taillefer, K. Hasselbach, J. Flouquet, A. L. Giorgi, J. L. Smith: Phys. Rev. Lett. **62**, 1411 (1989).
- [24] B. Ellman, J. Yang, T. F. Rosenbaum, and E. Bucher: Phys. Rev. Lett. **64**, 1569 (1990).
- [25] S. Adenwalla, S. W. Lin, Q. Z. Ran, Z. Zhao, J. B. Ketterson, J. A. Sauls, L. Taillefer, D. G. Hinks, M. Levy, and Bimal K. Sarma: Phys. Rev. Lett. **65**, 2298 (1990).
- [26] K. Machida, M. Ozaki and T. Ohmi: J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 4116 (1989).
- [27] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, and K. Maezawa: Phys. Rev. Lett. **77**, 1374 (1996).
- [28] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, Y. Haga, and K. Maezawa: Phys. Rev. Lett. **80**, 3129 (1998).
- [29] H. Tou, K. Ishida and Y. Kitaoka: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1245-1254 (2005).
- [30] G. M. Luke, L. P. Le, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, R. Kadono, R. F. Kiefl, S. R. Kretzmann, T. M. Riseman, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, M. B. Maple, C. L. Seaman, P. E. Armstrong, R. W. Ellis, Z. Fisk and J. L. Smith: Phys. Lett. A **157**, 173 (1991).
- [31] W. J. Gannon, W. P. Halperin, M. R. Eskildsen, Pengcheng Dai, U. B. Hansen, K. Lefmann, and A. Stunault: Phys. Rev. B **96**, 041111 (2017).
- [32] G. Aeppli, E. Bucher, C. Broholm, J. K. Kjems, J. Baumann and J. Hufnagl: Phys. Rev. Lett. **60**, 615 (1988).
- [33] S. M. Hayden, L. Taillefer, C. Vettier and J. Flouquet: Phys. Rev. B **46**, 8675 (1992).
- [34] Y. Koike, N. Metoki, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki and K. Maezawa: Y. Koike: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1142 (1998).

- [35] D. A. Walko, J.-I. Hong, T. V. Chandrasekhar Rao, Z. Wawrzak, D. N. Seidman, W. P. Halperin, and M. J. Bedzyk: *Phys. Rev. B* **63**, 054522 (2001).
- [36] J. A. Sauls: *Adv. Phys.* **43**, 113-114 (1994).
- [37] T. Nomoto and H. Ikeda: *Phys. Rev. Lett.* **117**, 217002 (2016).
- [38] N. Kimura, R. Settai, Y. Onuki, H. Toshima, E. Yamamoto, K. Maezawa, H. Aoki, H. Harima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 3881 (1995).
- [39] K. Kadowaki and S. B. Woods: *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- [40] K. Yamada and K. Yosida: *Prog. Theor. Phys.* **76**, 621 (1986).
- [41] Y. Kitaoka in “Dynamics of Heavy Electrons” ed. by Y. Kuramoto and Y. Kitaoka, (Oxford Science Publications, 2000) p.90.
- [42] C. H. Choi and J. A. Sauls: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 484 (1991).
- [43] C. Broholm, J. K. Kjems, W. J. L. Buyers, P. Matthews, T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1467 (1987).
- [44] J. A. Mydosh and P. M. Oppeneer: *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1301 (2011).
- [45] N. T. Huy, A. Gasparini, D. E. de Nijs, Y. Huang, J. C. P. Klaasse, T. Gortenmulder, A. de Visser, A. Hamann, T. Grlach, and H. v. Löhneysen: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067006 (2007).
- [46] 柳瀬陽一 「スピン三重項超伝導体の d ベクトル」 *物性研究* **97**, 99-148 (2011).
- [47] T. Trappmann, H. v. Löhneysen, and L. Taillefer: *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 43.
- [48] A. de Visser, R. J. Keizer R. van Harrevelt, A. A. Menovsky, J. J. M. Franse, A. Amato, F. N. Gyax, M. Pinkpank and A. Schenck: *Physica B* **230-232**, 53-55 (1997).
- [49] S. Kittaka, K. An, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Ōnuki and K. Machida: *J. Phys. Conf. Ser.* **391**, 012031 (2012).
- [50] S. Kittaka, K. An, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Ōnuki and K. Machida: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 024707 (2013).
- [51] K. Izawa, Y. Machida, A. Itoh, Y. So, K. Ota, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Onuki, Y. Tsutsumi and K. Machida: *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 061013 (2014).
- [52] E. R. Schemm, W. J. Gannon, C. M. Wishne, W. P. Halperin and A. Kapitulnik: *Science* **345**, 190-193 (2014).

- [53] P. Miranović, N. Nakai, M. Ichioka, and K. Machida: Phys. Rev. B. **68**, 052501 (2003).
- [54] V. M. Yakovenko: Phys. Rev. Lett. **98**, 087003 (2007).
- [55] J. Gouchi, A. Sumiyama, G. Motoyama, A. Yamaguchi, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 113701 (2012).
- [56] Y. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3699 (1998).
- [57] 高田康民 「第一原理からの超伝導理論」 物性研究・電子版 **3**, 031203 (2013-2014).
- [58] G. E. Volovik and L. P. Gor'kov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **88**, 1412-1428 (1985).
- [59] E. I. Blount: Phys. Rev. B. **32**, 2935 (1985)
- [60] M. Sigrist and K. Ueda: Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).
- [61] Y. Tutumi, K. Machida, T. Ohmi and M. Ozaki: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 074717 (2012).
- [62] K. Miyake in “Theory of Heavy Fermion and Valence Fluctuations” ed. by T. Kasuya and T. Sato, (Springer,1985) p.256.
- [63] P. W. Anderson: Phys. Rev. B. **30**, 1549 (1984).
- [64] R. Joynt and L. Taillefer: Rev. Mod. Phys. **74**, 235 (2002).
- [65] H. Ikeda and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3714 (1997).
- [66] S. Yotsuhashi, K. Miyake and H. Kusunose: J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 034719 (2016).
- [67] 強相関電子系物理学 (2013、朝倉書店) 青木大 小野寺秀也 著
- [68] S. Fujimori, T. Ohkochi, I. Kawasaki, A. Yasui, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Tokiwa, S. Ikeda, T. Sugai, H. Ohkuni, N. Kimura and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 014703 (2012).
- [69] E. Segal and W. E. Wallace: J. Solid State Chem. **2**, 347-365 (1970).
- [70] R. N. Kleiman, C. Broholm, G. Aeppli, E. Bucher, N. Stücheli, D. J. Bishop, K. N. Clausen, K. Mortensen, J. S. Pedersen, and B. Howard: Phys. Rev. Lett. **69**, 3120 (1992).
- [71] R. Körber, A. Casey, B. P. Cowan, M. E. Digby, J. Li, J. Luo, C. P. Lusher, J. Saunders, D. Drung, T. Schurig, J. B. Kycia, J. I. Hong, D. N. Seidman, W. P. Halperin: Physica C **388**, 523 (2003).
- [72] K. Tenya, M. Ikeda, T. Tayama, H. Mitamura, H. Amitsuka, T. Sakakibara, K. Maezawa, N. Kimura, R. Settai, Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **64**, (1995) 1063-1066.

- [73] K. Tenya, M. Ikeda, T. Tayama, T. Sakakibara, E. Yamamoto, K. Maezawa, N. Kimura, R. Settai, and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3193 (1996).
- [74] S. Kitagawa, R. Takaki, M. Manago, K. Ishida and N. K. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 013701 (2018).
- [75] G. Koutroulakis, V. F. Mitrović, M. Horvatić, C. Berthier, G. Lapertot, and J. Flouquet: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 047004 (2008).
- [76] Y. Kohori, K. Matsuda, T. Kohara: *Solid State Commun.* **95**, 121-126 (1995).
- [77] N. J. Curro, B. Simovic, P. C. Hammel, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and G. B. Martins: *Phys. Rev. B.* **64**, 180514 (2001).
- [78] K Kudo, Y Nishikubo and M Nohara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 123710 (2010).
- [79] S. Maeda, K. Matano, R. Yatagai, T. Oguchi, and Guo-qing Zheng: *Phys. Rev. B.* **91**, 174516 (2015).
- [80] Y. Nagano, N. Araoka, A. Mitsuda, H. Yayama, H. Wada, M. Ichihara, M. Isobe and Y. Ueda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 064715 (2013).
- [81] S. Kawasaki, Y. Tani, T. Mabuchi, K. Kudo, Y. Nishikubo, D. Mitsuoka, M. Nohara and G. Zheng: *Phys. Rev. B* **91**, 060510(R) (2015).
- [82] I. Hase and T. Yanagisawa: *Physica C* **484**, 59-61 (2013).
- [83] S. Kim, K. Kim, and B. I. Min: *Sci. Rep.* **24**, 15052 (2015).
- [84] 低次元導体 (2000、裳華房) 鹿兒島誠一 編著
- [85] J. A. Wilson: *Phys. Rev. B.* **15**, 5748 (1977).
- [86] Th. Straub, Th. Finteis, R. Claessen, P. Steiner, S. Hfner, P. Blaha, C. S. Oglesby, and E. Bucher: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4504 (1999).
- [87] Takeshi Kondo, R. M. Fernandes, R. Khasanov, Chang Liu, A. D. Palczewski, Ni Ni, M. Shi, A. Bostwick, E. Rotenberg, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and A. Kaminski: *Phys. Rev. B.* **81**, 060507 (2010).
- [88] R. Blinc: *Phys. Rep.* **79**, 331 (1981).
- [89] J. M. E. Harper, T. H. Geballe, F. J. Di Salvo: *Phys. Lett.* **54A**, 27 (1975).
- [90] S. Yasuzuka, K. Murata, T. Fujimoto, M. Shimotori and K. Yamaya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1782 (2005).

- [91] D. E. Moncton, J. D. Axe and F. J. DiSalvo: Phys. Rev. Lett. **34**, 734 (1975).
- [92] C. Berthier, P. Molinié, D. Jérôme: Solid State Commun. **18**, 1393 (1976).
- [93] T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, M. Nohara, H. Takagi: Science **294**, 2518 (2001).
- [94] K. Ghoshray, B. Pahari, A. Ghoshray, V. V. Eremanko, V. A. Sirenko and B. H. Suits: J. Phys. Condens. Matter **21**, 155701 (2009).
- [95] W. C. Tonjes, V. A. Greanya, Rong Liu, C. G. Olson, and P. Molinié: Phys. Rev. B. **63**, 235101 (2001).
- [96] A. F. Fang, T. Dong, H. P. Wang, Z. G. Chen, B. Cheng, Y. G. Shi, P. Zheng, G. Xu, L. Wang, J. Q. Li, and N. L. Wang: Phys. Rev. B **85**, 184520 (2012).
- [97] Xiaofeng Xu, B. Chen, W. H. Jiao, Bin Chen, C. Q. Niu, Y. K. Li, J. H. Yang, A. F. Bangura, Q. L. Ye, C. Cao, J. H. Dai, Guanghan Cao, and N. E. Hussey: Phys. Rev. B. **87**, 224507 (2013).
- [98] L.Wang, Z.Wang, H. Shi, Z. Chen, F. Chiang, H. Tian, H. Yang, A. Fang, N.Wang, and J.Li: Chin. Phys. B **23**, 086103 (2014).
- [99] T. Kubo, Y. Kizaki, H. Kotegawa, H. Tou, Y. Nagano, N. Araoka, A. Mitsuda, and H. Wada: JPS Conf. Proc. **3**, 017031 (2014).
- [100] R. Gupta, S. K. Dhar, A. Thamizhavel, K. P. Rajeev and Z. Hossai: J. Phys. Condens. Matter **29**, (2017) 255601.
- [101] D. Das, R. Gupta, A. Bhattacharyya, P. K. Biswas, D. T. Adroja, and Z. Hossain: Phys. Rev. B. **97**, 184509 (2018).

謝辞

本研究を進めるにあたって、多くの方に多大なご支援をいただきましたので、この場で感謝の意を申し上げます。

初めに、指導教員の藤秀樹教授には研究を行うにあたって、実験機器の取り扱いや NMR の原理といった基礎知識の段階から長らく指導していただきました。投稿論文や博士論文をまとめるにあたって、多大なお時間を私との議論に割いてくださいました。また、希釈冷凍機の扱いに関して習熟することができましたのも、藤先生のご指導の賜物です。ありがとうございました。

小手川恒准教授には、実感データの解析や本論文の導入部分の作成にあたって、その折々で様々な助言をしていただきました。おかげさまで投稿論文や博士論文をより良いものに仕上げることができました。ありがとうございました。

副査の播磨尚朝教授には、J-Physics の共同研究を通じまして、Oxford 製の ^3He - ^4He 混合希釈冷凍機を本研究室に導入してくださいました。これによって博士論文第 3 章の UPt_3 の超伝導領域に対する高精度の NMR 実験の結果を出すことができました。また、博士論文作成に関しましても、様々な鋭いご指摘・ご指導を頂きました。ありがとうございました。

私の先輩であった久保徹郎さん、松野治貴さん、岸本恭来さんには、NMR や超伝導、重い電子系の基礎知識や、NMR 実験装置のセッティングなど、様々なことを学ばせていただきました。ありがとうございました。

D2 の松井隆志君や野間雄一郎君には研究室運営において色々と助けてもらいました。ありがとうございました。

M2 の桑田祥希君は希釈冷凍機の技術を私から引き継いでくれました。ありがとうございました。

M1 の竹内涼介君、B4 の竹村優輝君、谷悠希君、西澤伊織君は私の実験を手伝ってくれました。ありがとうございました。

共同研究者の木村憲彰先生には UPt_3 の試料提供並びに投稿論文作成にあたりまして鋭いご指摘をいただきました。ありがとうございました。

共同研究者の芳賀芳範博士には UPt_3 の試料提供をしていただき、また学会等においても私と UPt_3 について議論してくださいました。ありがとうございました。

共同研究者の光田暁弘先生には LaPt_2Si_2 の試料や磁化率の実験データの提供、投稿論文に対する助言をいただくなどお世話になりました。ありがとうございました。

最後に、私の大学生活を勉学と私生活の両面から支えてくれた私の両親、祖父母、妹と弟に感謝の意をささげます。ありがとうございました。

藤研に来てからの 6 年間で、私は物性物理学研究の最先端で研究を行うという非常に貴重な経験をすることができました。この経験を活かし、今後の社会人生活においてより一層の努力を続けていく所存です。

研究業績一覧

平成31年3月3日

< 学術論文 (査読あり) >

[1] T. Aoyama, T. Kubo, H. Matsuno, H. Kotegawa, H. Tou, A. Mitsuda, Y. Nagano, N. Araoka, Y. Wada and Y. Yamada
“ ^{195}Pt -NMR Evidence for Opening of Partial Charge-Density-Wave Gap in Layered LaPt_2Si_2 with CaBe_2Ge_2 Structure”
J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 124713 (2018)

< 国際会議論文 (査読あり) >

[1] T. Aoyama, H. Kotegawa, H. Tou, N. Kimura, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki
“NMR studies on antiferromagnetic fluctuation in UPt_3 ”
Physica B: In Press (DOI: 10.1016/j.physb.2018.02.031)

[2] T. Aoyama, F. Kobayashi, H. Kotegawa, H. Tou, P. Dolezal, D. Kriegner, P. Javorsky, K. Uhlirova
“ ^{27}Al -NMR studies of the structural phase transition in LaPd_2Al_2 ”
Physica B **536**, 320-322 (2018)

[3] T. Aoyama, T. Kubo, H. Matsuno, H. Kotegawa, H. Tou, A. Mitsuda, Y. Nagano, N. Araoka, Y. Wada and Y. Yamada
“NMR studies of coexistence of superconductivity and CDW in LaPt_2Si_2 ”
Journal of Physics: Conference Series **807**, 062002 (2017)

< 投稿中論文 >

[1] T. Aoyama, H. Kotegawa, H. Tou, N. Kimura, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki
“Evidence for Weak Spin-Orbit Interaction felt by the Cooper Pairs in A Spin-Triplet Superconductor UPt_3 : ^{195}Pt -NMR study”
Submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

< 投稿準備中論文 >

[1] T. Aoyama, H. Kotegawa, H. Tou, N. Kimura, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki
“ ^{195}Pt -NMR studies in high temperature region in UPt_3 ”
manuscript in preparation

< ポスター講演 (国際会議) >

[1] T. Aoyama, F. Kobayashi, H. Kotegawa, H. Tou, P. Dolezal, D. Kriegner, P. Javorsky, K. Uhlirova
“ ^{27}Al -NMR studies of the structural phase transition in LaPd_2Al_2 ”
International conference on strongly correlated electron systems, July 17th-21th, 2017 Praha, Czech

[2] T. Aoyama, H. Kotegawa, H. Tou, N. Kimura, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki
“NMR studies on antiferromagnetic fluctuation in UPt_3 ”
International conference on strongly correlated electron systems, July 17th-21th, 2017 Praha, Czech

[3] T. Aoyama, T. Kubo, H. Matsuno, H. Kotegawa, H. Tou, A. Mitsuda, Y. Nagano, N. Araoka, Y. Wada and Y. Yamada
“NMR studies of coexistence of superconductivity and CDW in LaPt_2Si_2 ”
International conference on strongly correlated electron systems, Tu-P060, May 8th-13th, 2016 Hangzhou, China

< 口頭講演 (国内会議) >

[1] 青山泰介、小手川恒、藤秀樹、木村憲彰、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦
“ ^{195}Pt -NMR から見たスピン三重項超伝導体 UPt_3 の超伝導スピン軌道相互作用”
日本物理学会 2018 年秋季大会 2018 年 9 月 9 日-12 日 同志社大学京田辺キャンパス (京都)

[2] 青山泰介、小手川恒、藤秀樹、木村憲彰、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦
“重い電子系超伝導体 UPt_3 の超伝導 C 相に対する NMR による研究”
日本物理学会 2018 年春季大会 2017 年 3 月 22 日-25 日 東京理科大学野田キャンパス (東京)

[3] 青山泰介、小手川恒、藤秀樹、木村憲彰、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦
“ UPt_3 の反強磁性秩序 (ゆらぎ) に対する NMR による研究”
日本物理学会 2017 年春季大会 2017 年 3 月 17 日-20 日 大阪大学豊中キャンパス (大阪)

[4] 青山泰介、久保徹郎、松野治貴、藤秀樹、小手川恒、光田暁弘、永野雄太郎、荒岡信隆、和田裕文、山田裕

“超伝導と CDW が共存する LaPt_2Si_2 の NMR による研究”

日本物理学会 2016 年春季大会 2016 年 3 月 19 日-21 日 東北学院大学泉キャンパス (宮城)

[5] 青山泰介、久保徹郎、松野治貴、藤秀樹、小手川恒、光田暁弘、永野雄太郎、荒岡信隆、和田裕文、山田裕

“局所空間反転対称性の欠如した LaPt_2Si_2 の単結晶試料を用いた NMR による研究”

日本物理学会 2015 年秋季大会 2015 年 9 月 16 日-19 日 関西大学千里山キャンパス (大阪)

< ポスター講演 (国内会議) >

[1] T. Aoyama, H. Kotegawa, H. Tou, N. Kimura, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki

“NMR studies on anisotropy of antiferro spin fluctuations in UPt_3 ”

J-Physics 2017: International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena September 24th-28th, 2017 Iwate, Japan

[2] 青山泰介、小手川恒、藤秀樹、木村憲彰、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦

“重い電子系超伝導体 UPt_3 の反強磁性ゆらぎの異方性に関する NMR による研究”

日本物理学会 2017 年秋季大会 22aPS-108 2017 年 9 月 21 日-24 日 岩手大学上田キャンパス (岩手県)

[3] 青山泰介、小林史明、小手川恒、藤秀樹、Petr Dolezal, Dominik Kriegner, Pavel Javorsky, Klara Uhlířová

“ CaBe_2Ge_2 型超伝導体 LaPd_2Al_2 の構造相転移に関する NMR による研究”

日本物理学会 2017 年秋季大会 23aPS-92 2017 年 9 月 21 日-24 日 岩手大学上田キャンパス (岩手県)

[4] 青山泰介、小手川恒、藤秀樹、木村憲彰、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦

“ UPt_3 の反強磁性秩序 (ゆらぎ) に対する NMR による研究”

第 10 回物性科学領域横断研究会 P16 2016 年 12 月 9 日-10 日 神戸大学百年記念館 (兵庫県)

[5] 青山泰介、小手川恒、藤秀樹、木村憲彰、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦

“ UPt_3 の反強磁性秩序 (ゆらぎ) に対する高磁場下 NMR による研究”

日本物理学会 2016 年秋季大会 15aPS-102 2016 年 9 月 13 日-16 日 金沢大学角間キャンパス (石川県)

[6] 青山泰介、久保徹郎、松野治貴、藤秀樹、小手川恒、光田暁弘、永野雄太郎、荒岡信隆、和田裕文、山田裕

“超伝導と CDW が共存する LaPt_2Si_2 の NMR による研究”

J-Physics: P31 平成 28 年度領域全体会議 2016 年 5 月 26 日-28 日 北海道大学フロンティア応用研究棟 (北海道)

[7] 青山泰介、久保徹郎、松野治貴、藤秀樹、小手川恒、光田暁弘、永野雄太郎、荒岡信隆、和田裕文、山田裕

“局所空間反転対称性の欠如した LaPt_2Si_2 の単結晶試料を用いた NMR による研究”

J-Physics: 多極子伝導系の物理 キックオフミーティング 2015 年 9 月 14 日-15 日 神戸大学統合研究拠点コンベンションホール (兵庫)

[8] 青山泰介、松野治貴、久保徹郎、小手川恒、藤秀樹、光田暁弘、永野雄太郎、荒岡信隆、和田裕文、山田裕

“単結晶 LaPt_2Pt_2 の表面インピーダンス及び NMR による研究”

日本物理学会 2014 年秋季大会 2014 年 9 月 7 日-10 日 中部大学 (愛知)